ENCYCLOPÉDIE

CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. ALFROY, chimiste industriel; AUDOUIN, ing. en chef des travaux chim. à la Compagnie parisienne du gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'Ecole polytechnique; BERTHELOT, sénateur, membre de l'Institut
M. BOURGEOIS, ancien élève de l'Ecole polytechnique, attaché au laboratoire de géologie du Collège de France
BOURGOIN, professeur à l'École de pharmacie; CAMUS, directeur de la Compagnie du gaz
Ad. CARNOT, directeur des études de l'Ecole des Mines; CHASTAIN, pharmacien en chef de la Pitié;
CLOEZ, examin. de sortie à l'Ecole polytechnique; CLOEZ fils, répét. à l'École polytechnique
CURIE (J.), préparateur du cours de minéralogie à la Sorbonne
DEBIZE, ing. en chef des man. de l'Etat; DEBRAY, membre de l'Institut; DECAUX, s.-direct. des teintures aux Gobelins
DEHÉRAIN, professeur au Muséum; DITTE, professeur à la Faculté des sciences de Caen
DUQUESNAY, ingénieur des manufactures de l'Etat; DUCLAUX, professeur à l'Institut agronomique
EUVERTE, dir. des forges de Terre-Noire; DE FORCRAND, docteur ès-sciences; GARNIER (JULES), ing. civil des Mines
GAUDIN, ancien élève de l'Ecole polytechnique, professeur de chimie; GIRARD, dir. du laboratoire municipal
GRANDEAU, doyen de la Faculté des sciences de Nancy; JOLY, maître de conférences à l'Ecole normale
L. GRUNER, inspecteur général des mines; HALLER, maître de conférences de chimie organique à la Faculté de Nancy
HENRIVAUX, s.-dir. de la manuf. des glaces de St-Gobain; JOANNIS, docteur ès-sciences, agrégé de l'Université
JOULIE, pharmacien en chef de l'hospice Dubois; JUNGFLEISCH, professeur à l'École de pharmacie
KOLB, directeur des usines de produits chimiques du Nord
LEMOINE, ing. en chef des ponts-et-chaus.; LEIDIÉ, pharm. en chef de l'hôpital Necker; LODIN, ing. des Mines
MALLARD, prof. à l'École des Mines; MARGOTTET, prof. à la fac. des sc. de Montpellier
MARGUIN, ancien élève de l'École polytechnique; MOISSAN, Agrégé à l'École de pharmacie
MOUTIER, exam. de sortie à l'École polytechnique; NIVOIT, prof. à l'École des p.-et-ch.; OGIER, doct. ès-sciences
PABST, s.-direct. du labor. municipal; PARMENTIER, s.-direct. du labor. d'enseig. chim. de la Faculté des sciences
PÉCHINET, direct. des usines de prod. chim. du Midi; RIBAN, direct. du labor. d'enseig. de la Sorbonne
PORTEZ, pharm. en chef de l'hôpital de Lourcine; PRUNIER, prof. à l'École sup. de pharmacie
SARRAU, ingénieur en chef des poudres et salpêtres; SCHLAGDENHAUFFEN, prof. à la Faculté de médecine de Nancy
SCHLŒSING, m. de l'Institut, prof. au Conserv. des arts et métiers; SOREL, anc. ing. des manufactures de l'État
TERREIL, aide naturaliste au Muséum; TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille
URBAIN, répét. à l'École centrale des arts et manufactures; VIEILLE, ingén. des poudres et salpêtres
VILLIERS, chef des travaux pratiques à l'École de pharmacie
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon, etc.

TOME V. — APPLICATIONS DE CHIMIE INORGANIQUE

1re SECTION. — **PRODUITS CHIMIQUES**

2e PARTIE

Par MM. FREMY, NIVOIT et KOLB

1° Généralités, par M. FRÉMY. — 2° Chlorures de chaux, par M. KOLB.
3° Phosphates de chaux, par M. NIVOIT. — 4° Superphosphates, par M. KOLB

PARIS

DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER
DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES

49, Quai des Augustins, 49

1883

GÉNÉRALITÉS

SUR QUELQUES INDUSTRIES CHIMIQUES

Par M. E. FREMY

En résumant, dans un même article, les recherches que j'ai faites sur la chimie industrielle, mon but principal est d'établir, une fois de plus, l'alliance qui existe entre la science et l'industrie, et de démontrer que des travaux purement scientifiques peuvent conduire à d'utiles applications.

Cette opinion était celle de mon illustre maître Gay-Lussac, qui me disait souvent :

« Quelques chimistes affectent une sorte de mépris pour les recherches de chimie industrielle ; ils ont bien tort : une découverte de chimie scientifique double de valeur lorsqu'elle peut s'appliquer à l'industrie ; il faut même reconnaître que l'application industrielle est souvent plus difficile à réaliser que la découverte du principe scientifique sur lequel elle repose : le devoir d'un chimiste est donc de rechercher si la découverte qu'il a faite peut être utile à l'industrie. »

C'est ainsi qu'à mes débuts dans la science, j'ai trouvé un maître éminent qui ne détournait pas ses élèves des travaux chimiques applicables à l'industrie.

Aussi, n'étant encore que préparateur au Collège de France, j'essayais déjà de retirer le soufre du plâtre, en décomposant ce sel sous l'influence du charbon, de la silice et de la vapeur d'eau.

A la même époque, je produisais en grand, dans la fabrique d'acide sulfurique de M. Cartier, la réaction bien connue dans les laboratoires, de la vapeur d'eau sur un mélange de sable et de sel marin, pour obtenir de l'acide chlorhydrique et du silicate de soude pouvant entrer immédiatement dans la composition du verre :

$$HO + SiO^2 + ClNa = SiO^2,NaO + HCl.$$

En 1835, je publiais mon mémoire sur *la saponification sulfurique :* je prouvais dans ce travail que l'acide sulfurique agissait comme les alcalis sur les corps gras, qu'il les saponifiait, c'est-à-dire qu'il les transformait en acides gras et en glycérine.

Après avoir étudié cette réaction dans tous ses détails au point de vue scientifique, je plaçais à la fin de mon mémoire une note dans laquelle je disais *que les faits que j'avais découverts seraient un jour utilisés dans l'industrie des bougies stéariques et qu'on pourrait produire avec économie des acides gras en décomposant les corps gras neutres par l'acide sulfurique.*

Cette prédiction s'est complètement réalisée : on a vu dans les dernières expositions universelles, en France et en Angleterre, des bougies stéariques fabriquées au moyen de l'acide sulfurique par la méthode que j'avais décrite en 1855.

Quelques fabricants ont bien voulu dire que leur opération était entièrement basée sur mes découvertes : cette déclaration a été imprimée dans les rapports d'Exposition ; mais d'autres industriels, comme cela arrive si souvent aux chimistes, venant me demander des conseils, sont arrivés à des résultats très importants en saponifiant les corps gras par l'acide sulfurique, sans jamais reconnaître les emprunts qu'ils avaient faits à mes travaux.

Plus tard, mes recherches de chimie industrielle ont pris une certaine extension, lorsque j'ai été attaché comme Conseil aux usines de Fourchambault et ensuite à celles de la compagnie de Saint-Gobain.

A Fourchambault, j'ai exécuté toutes mes recherches de chimie métallurgique sur les fers, les fontes et les aciers, dont je donnerai le résumé en traitant de la théorie de l'aciération.

C'est dans les usines de Saint-Gobain que j'ai étudié plusieurs questions qui intéressent les grandes industries chimiques, telles que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique, la soude caustique, les petits cristaux de carbonate de soude, la régénération de l'oxyde de manganèse, la production économique du silicate de soude et son emploi dans la fabrication du verre, l'affinage du verre, la fabrication des ciments hydrauliques, etc.

Je vais faire connaître les idées nouvelles que j'ai émises sur ces différentes questions industrielles.

RECHERCHES CHIMIQUES SUR LES CIMENTS HYDRAULIQUES.

PREMIER MÉMOIRE

Les beaux travaux de Vicat sur les ciments hydrauliques ont mis hors de doute ce fait fondamental, c'est que l'hydraulicité d'un ciment est due au composé qui se forme lorsqu'un calcaire est calciné en présence de l'argile.

Quels sont les corps qui prennent naissance dans la réaction de la chaux sur l'argile, et auxquels on doit attribuer l'hydraulicité des ciments ? Il faut reconnaître que cette question théorique n'est pas encore complètement résolue, et que cette incertitude est peut-être une des causes des difficultés que présentent, dans certains cas, la fabrication et l'emploi des ciments hydrauliques.

On comprend, en effet, que pour apprécier les causes qui influent sur la

solidité ou la décomposition des ciments hydrauliques, il faut connaître avant tout leur véritable constitution.

C'est ce point important que j'ai voulu principalement traiter dans ce travail.

Vicat a admis que, dans la calcination d'un calcaire argileux, il se forme un silicate double d'alumine et de chaux qui, en s'hydratant, devient la cause de la prise des ciments hydrauliques. La formation d'un silicate faisant gelée avec les acides, que l'on trouve dans le ciment calciné et qui n'existait pas dans le calcaire avant la calcination, semble confirmer cette théorie de Vicat.

MM. Rivot et Chatonay,[1] dans un travail important sur les ciments, dont je ne saurais faire ici trop d'éloges, ont admis que la calcination d'un calcaire argileux donne naissance à de l'aluminate de chaux qui a pour formule $Al^2O^3,3CaO$, et à du silicate de chaux qui doit être représenté par la formule $SiO^2,3CaO$; ces deux sels, mis en contact avec l'eau, produisent les deux hydrates :

$$Al^2O^3,3CaO,6HO,$$
$$SiO^2,3CaO,6HO,$$

qui deviennent la cause de la prise des ciments.

Dans ces deux théories, l'hydraulicité des ciments serait donc due à un simple phénomène d'hydratation qui rappelle la prise du plâtre.

Il résulte de mes recherches que la prise dans l'eau des ciments hydrauliques est due à deux actions chimiques différentes : 1° à l'hydratation des aluminates de chaux; 2° à une action pouzzolanique dans laquelle l'hydrate de chaux se combine avec les silicates. Les aluminates et les silicates calcaires qui se trouvent dans les ciments jouent donc, selon moi, au moment de la prise, deux rôles différents : les uns s'hydratent, les autres se combinent à l'hydrate de chaux.

Cette théorie de l'hydraulicité des ciments est basée sur des expériences dans lesquelles j'ai étudié les propriétés et l'action mutuelle des quatre corps qui, d'après les habiles ingénieurs que j'ai cités, constituent les ciments hydrauliques.

Ces quatre corps sont :

1° Le silicate de chaux;
2° Le silicate d'alumine et de chaux;
3° L'aluminate de chaux;
4° La chaux caustique.

Il est résulté de ce programme d'expériences plusieurs séries d'essais, dont je vais faire connaître les principaux résultats.

Silicates de chaux. — J'ai produit synthétiquement les silicates de chaux par toutes les méthodes que la voie humide et la voie sèche m'ont permis d'employer.

Dans ce but, j'ai eu recours à la double décomposition d'un silicate soluble par un sel de chaux, à la réaction de la silice hydratée sur la chaux, à la calcination, aux températures les plus diverses, des mélanges variables de silice et de chaux.

J'ai obtenu ainsi des silicates de chaux agrégés, frittés et fondus.

Tous ces sels, réduits en poudre impalpable et mélangés ensuite avec de l'eau, ont produit des pâtes qui se sont desséchées lentement, mais qui n'ont jamais présenté le phénomène de la prise.

Je me crois donc autorisé à dire que, si dans la calcination d'un calcaire argileux il se forme du silicate de chaux, ce n'est pas par l'hydratation de ce sel qu'on peut expliquer la prise du ciment.

Silicates doubles d'alumine et de chaux. — Dans cette série d'essais qui représente, comme la précédente, un nombre considérable d'expériences, j'ai combiné la silice par voie sèche, dans toutes proportions, non seulement avec l'alumine et la chaux, mais j'ai ajouté encore aux silicates alumino-calcaires des alcalis, de la magnésie et de l'oxyde de fer.

Ces silicates multiples se sont comportés dans leur contact avec l'eau comme les silicates de chaux ; ils n'ont jamais produit de prise comparable à celle qui caractérise les ciments hydrauliques.

L'hydratation du silicate double d'alumine et de chaux, qui peut prendre naissance dans la calcination du calcaire argileux, n'est donc pas la cause de la solidification dans l'eau des ciments hydrauliques.

Aluminates de chaux. — J'ai étudié avec les plus grands soins les propriétés des aluminates de chaux, dont l'importance, dans la prise des ciments, a été signalée, avec beaucoup de raison et pour la première fois, par MM. Rivot et Chatonay.

J'ai produit les aluminates de chaux en calcinant à différentes températures des mélanges, en proportions variables, d'alumine et de chaux.

Pour éviter toutes les causes d'erreur provenant des matières étrangères, l'alumine qui a été employée dans mes essais était pure et provenait de la calcination de l'alun ammoniacal ; la chaux était également pure et a été produite par la calcination du spath d'Islande. Lorsque la chaux a été retirée du spath d'Islande, par la calcination au fourneau à vent, elle ne fond pas, mais elle se transforme en une masse cristalline dont la cassure rappelle celle du marbre.

Comme ces essais exigeaient souvent la température la plus élevée que peut donner un fourneau à vent et que les creusets ordinaires ne peuvent pas résister dans ces conditions à l'influence de la chaux, j'ai employé avec le plus grand avantage, dans la préparation des aluminates de chaux, les creusets de charbon métallique. Ils n'ont que l'inconvénient de laisser passer les vapeurs sulfureuses du combustible, qui produisent à la surface des aluminates des traces de sulfure de calcium cristallisé. On évite dans cette calcination l'influence du soufre, en employant un double creuset en charbon et en plaçant de la chaux en poudre entre les deux parois du creuset.

Dans cette étude des aluminates de chaux j'ai d'abord constaté un fait fort curieux, c'est que l'alumine est un excellent fondant de la chaux, qui même agit sur cette base avec plus d'efficacité que la silice. Opérant des mélanges à proportions diverses de chaux et d'alumine, j'ai pu obtenir des aluminates de chaux parfaitement fondus en chauffant au fourneau à vent des mélanges de

80 de chaux,	90 de chaux,
20 d'alumine,	10 d'alumine.

Le mélange de

93 de chaux,
7 d'alumine,

s'est même fritté et est entré presque en fusion.

Ces aluminates calcaires qui contiennent une quantité de chaux si considérable sont cristallisés : leur cassure est saccharoïde ; leur réaction est fortement alcaline ; ils se combinent à l'eau avec dégagement de chaleur : on peut presque les comparer à de la chaux fondue.

Quoique la considération suivante sorte du sujet que je veux traiter ici, il m'est impossible de ne pas appeler l'attention des métallurgistes sur la fusibilité et l'alcalinité de ces aluminates contenant un grand excès de chaux.

De pareils composés absorbent et retiennent avec énergie le soufre et le phosphore : leur présence dans les laitiers des hauts-fourneaux pourrait donc, dans certains cas, éliminer des fontes le soufre et le phosphore que l'on redoute avec tant de raison dans la préparation des fontes destinées à l'affinage et à l'aciération.

Ces aluminates de chaux très basiques, qui foisonnent dans l'eau comme de la chaux vive, ne peuvent jouer aucun rôle dans la prise des ciments hydrauliques. Mais il n'en est pas de même des aluminates de chaux qui sont représentés par les formules :

$$Al^2O^3,CaO, Al^2O^3,2CaO, Al^2O^3,3CaO,$$

et qui sont moins basiques que les précédents.

Lorsqu'on réduit ces aluminates en poudre fine et qu'on les gâche avec une petite quantité d'eau, ils se solidifient presque instantanément et produisent des hydrates qui acquièrent dans l'eau une dureté considérable.

Les aluminates de chaux qui font prise avec l'eau ont en outre la propriété d'agglomérer des substances inertes comme le quartz.

J'ai mélangé l'aluminate de chaux $Al^2O^3,2CaO$ avec 50, 60, 80 pour 100 de sable, et j'ai obtenu des poudres qui, dans l'eau, acquéraient la dureté et la solidité des meilleures pierres.

On comprend l'intérêt que peuvent présenter au point de vue de la pratique ces mélanges d'aluminate de chaux et de substances siliceuses, lorsqu'il s'agit de produire des blocs résistant à l'influence des agents atmosphériques et à celle de l'eau de la mer : la solution des questions qui se rapportent aux constructions résistant à la mer est probablement dans l'emploi de ces bétons qui sont formés presque entièrement de substances siliceuses reliées entre elles par une faible proportion d'aluminate de chaux. On devra, dans ce cas, tenir compte des excellentes indications de M. F. Coignet sur les conditions d'agglomération des ciments, dont j'ai constaté moi-même toute l'importance.

Mes études sur les aluminates m'ont permis d'expliquer une des particularités les plus intéressantes de la fabrication des ciments de Portland.

On sait que ces ciments, aujourd'hui si estimés, ne présentent de qualité que lorsqu'ils sont produits à une température très élevée. Or j'ai reconnu précisément que les aluminates de chaux, qui peuvent en raison de leur composition se solidifier dans l'eau, n'acquièrent cette propriété à un haut degré que lorsqu'ils sont exposés à une chaleur intense.

J'ai constaté ce fait curieux en chauffant à des températures variables le même mélange d'alumine et de ehaux : eelui qui avait été fortement ealeiné au fourneau à vent et qui était entré en fusion se trouvait beaueoup plus hydraulique que celui qui n'avait pas été chauffé à une température aussi élevée.

Ainsi, dans la fabrieation des ciments Portland, la ealeination a pour but de faire réagir à une haute température la ehaux sur l'alumine et de déterminer la fusion de l'aluminate ealeaire, qui prend alors son maximum d'hydraulieité.

Il résulte donc des différentes expériences que je viens d'analyser que l'aluminate de ehaux est le prineipal agent hydraulique des eiments qui sont à prise rapide.

Ce composé ealeaire est-il le seul agent d'hydraulicité des ciments? C'est cette question importante qu'il me reste à examiner.

Action de la chaux grasse sur les corps divers. — Si dans la ealeination d'un calcaire argileux il se produit de l'aluminate de ehaux dont les propriétés hydrauliques ne peuvent plus être mises en doute, il se forme aussi, à n'en pas douter, pendant eette calcination, un silicate ealeaire et un silieate d'alumine et de ehaux qui, comme on le sait, font gelée avec les acides, mais qui ne s'hydratent pas dans l'eau. Faut-il admettre que le silicate de chaux et que le silieate double d'alumine et de chaux, qui existent dans tous les ciments hydrauliques, ne jouent aucun rôle dans la prise des ciments au contaet de l'eau? Je ne le erois pas : cette opinion me paraît confirmée par les expériences suivantes.

J'ai déjà dit que ces silieates n'exercent pas d'action direete sur l'eau et ne peuvent pas être sous ce rapport comparés aux aluminates calcaires.

Mais un eiment après sa calcination eontient de la chaux libre ; l'aluminate de ehaux, en se déeomposant dans l'eau, peut aussi en produire; j'ai pensé que cette base pourrait peut-être exercer une action sur les eorps qui ne s'hydratent pas immédiatement et leur faire jouer le rôle de pouzzolane.

C'est eette hypothèse qui m'a fait entreprendre les expériences suivantes sur les propriétés et la composition des pouzzolanes.

J'avais d'abord à examiner si, dans les eiments et les mortiers, la chaux grasse agit autrement qu'en absorbant l'acide earbonique de l'air ou en formant un hydrate qui se solidifie en se desséchant.

On sait que dans ees derniers temps l'action ehimique de l'hydrate de chaux sur les pouzzolanes a été vivement contestée.

Mes expériences ne laissent à cet égard aueun doute et prouvent qu'il existe réellement un certain nombre de corps qui peuvent contracter à froid une eombinaison avec la chaux hydratée et produire des masses qui acquièrent dans l'eau une grande solidité.

Pour déterminer la nature des corps qui jouissent de cette propriété remarquable, j'ai choisi presque tous les composés naturels ou artificiels qui, par leur nature, pouvaient contracter une combinaison avec la chaux; je les ai mélangés avec des quantités variables de chaux anhydre ou hydratée.

Les corps qui ont été principalement expérimentés sont : la silice, l'argile desséchée et cuite à diverses températures, les terres cuites, les silieates naturels ou artificiels, les prineipales roches, les phosphates et les carbonates insolubles, les corps remarquables par leur porosité, tels que le eharbon animal, plusieurs pro-

duits d'usine. En un mot, j'ai pris tous les composés qui, en raison de leur composition chimique ou de leurs propriétés physiques, par affinité chimique ou par affinité capillaire, pouvaient se combiner à la chaux ou s'unir mécaniquement avec elle.

J'ai voulu également déterminer l'état de la chaux qui convient le mieux à l'action pouzzolanique.

Mes expériences ont démontré d'abord que le composé qui se forme en hydratant la chaux avec précaution, et qui est représenté par la formule CaO,HO, est celui qui, sous l'influence de l'eau, se combine aux pouzzolanes avec le plus de facilité.

J'ai constaté en outre que les véritables pouzzolanes, c'est-à-dire celles qui contractent à froid avec l'hydrate de chaux une combinaison durcissant dans l'eau, sont beaucoup plus rares qu'on ne le pense.

Les substances réellement actives, les véritables pouzzolanes, sont les silicates de chaux simples ou multiples qui ne contiennent que 30 ou 40 pour 100 de silice, et qui sont assez basiques pour faire gelée avec les acides.

Comme les bons ciments hydrauliques contiennent précisément des silicates simples ou multiples excessivement basiques et faisant gelée avec les acides, j'ai donc été conduit à admettre que le rôle de ces corps dans la prise des ciments était d'agir comme pouzzolanes et de se combiner, sous l'influence de l'eau, à la chaux libre qui existe dans les ciments.

Après avoir étudié les propriétés et la composition des différents éléments qui se trouvent dans les ciments, je résumerai la théorie de leur hydraulicité dans les propositions suivantes :

Je n'admets pas, comme on le croit encore généralement, que la prise des ciments hydrauliques soit due à l'hydratation du silicate de chaux ou à celle du silicate double d'alumine et de chaux : ces sels ne contractent pas de combinaison avec l'eau.

Pour moi, la prise d'un ciment hydraulique est le résultat de deux actions chimiques différentes : 1° de l'hydratation des aluminates de chaux; 2° de la réaction de l'hydrate de chaux sur le silicate de chaux et sur le silicate d'alumine et de chaux qui existent dans tous les ciments et agissent dans ce cas comme pouzzolanes.

La calcination d'un calcaire argileux ne donne lieu à un bon ciment hydraulique que quand les proportions d'argile et de chaux sont telles, qu'il puisse se former en premier lieu un aluminate de chaux représenté par une des formules suivantes :

$$Al^2O^3,CaO — Al^2O^3,2CaO — Al^2O^3,3CaO;$$

en second lieu, un silicate de chaux simple ou multiple très basique, faisant gelée avec les acides, se rapprochant des formules suivantes :

$$SiO^3,2CaO — SiO^3,3CaO,$$

et en troisième lieu de la chaux libre pouvant agir sur les silicates pouzzolaniques précédents.

Dans un grand nombre de cas la composition chimique du calcaire argileux n'est pas la seule condition qui détermine la qualité du ciment; il faut encore que la réaction de la chaux sur l'argile s'opère aux températures les plus élevées. C'est en effet cette excessive chaleur qui produit les éléments hydrauliques du ciment dans les conditions de basicité qu'exige la prise dans l'eau et qui, en faisant fondre l'aluminate de chaux, lui donne toute son activité.

Telles sont les conditions théoriques relatives à l'hydraulicité des ciments qui résultent des expériences consignées dans ce premier travail.

DEUXIÈME MÉMOIRE

Dans mon premier Mémoire, je crois avoir démontré que la théorie de l'hydraulicité fondée sur l'hydratation ne s'étend pas à tous les corps qui se forment dans la réaction de la chaux sur l'argile.

Produisant, en effet, des silicates de chaux ou des silicates d'alumine et de chaux dans les conditions les plus diverses, j'ai prouvé que ces sels ne s'hydratent et ne se solidifient jamais dans leur contact avec l'eau, s'ils ne contiennent pas de chaux libre. En m'appuyant sur les belles expériences de MM. Rivot et Chatonay, j'ai établi que, de tous les corps qui prennent naissance dans la calcination d'un calcaire argileux, l'aluminate de chaux est le seul qui ait la propriété de se solidifier dans l'eau en s'hydratant.

Or, comme l'aluminate de chaux ne se forme pas toujours dans la calcination des calcaires argileux, et que même sa production, dans certains cas, n'est pas nettement démontrée, il fallait chercher une théorie de la prise des ciments hydrauliques qui fût indépendante des phénomènes d'hydratation.

J'ai émis alors l'opinion que la prise des ciments pourrait être due à un phénomène pouzzolanique, et que les silicates contenus dans les ciments agissaient à la manière des pouzzolanes, sur la chaux grasse qui s'y trouve.

Je n'ai énoncé cette idée qu'avec une certaine réserve, parce qu'à l'époque de ma première communication, je ne connaissais pas encore tous les caractères des pouzzolanes et leurs différents modes de production.

Mais aujourd'hui, après avoir étudié les circonstances variées qui donnent naissance aux pouzzolanes et constaté toute l'énergie de leur hydraulicité, je me propose d'établir toute l'importance du phénomène pouzzolanique dans la prise des ciments hydrauliques.

Tel est le but des expériences que je vais résumer dans ce second Mémoire sur les ciments.

J'établirai d'abord que les seuls éléments de l'argile, lors même qu'ils ne reçoivent pas l'influence de la chaux, pendant la calcination, peuvent donner naissance à des pouzzolanes énergiques.

On sait qu'une pouzzolane est un corps qui, à l'état isolé, n'exerce aucune action sur l'eau, mais qui, mélangé à la chaux grasse, prend, sous l'influence de l'eau, une dureté comparable à celle de la pierre.

L'argile, prise à son état normal, c'est-à-dire hydratée, ne présente dans

aucun cas les caractères d'une pouzzolane. Mélangée à 20 pour 100 de chaux hydratée, elle ne durcit jamais dans son contact avec l'eau ; mais lorsqu'on la calcine à une température convenable, on la transforme en une pouzzolane qui, en agissant sur la chaux grasse, peut se solidifier complètement sous l'eau.

J'ai examiné avec le plus grand soin ce phénomène curieux qui avait déjà été étudié par Vicat et qui est fondamental pour la théorie de l'hydraulicité.

J'ai reconnu d'abord que la transformation de l'argile en pouzzolane par l'action de la chaleur est indépendante des corps étrangers que l'argile contient ordinairement, tels que la chaux, la magnésie, les alcalis, l'oxyde de fer.

Opérant sur des argiles réfractaires très pures, telles que celles de Forges et du Nord, qui contiennent 65 de silice, 25 d'alumine et 10 d'eau, et qui peuvent être représentées par la formule $(SiO^2)^3,Al^2O^3,2HO$, je les ai transformées, par la calcination, en pouzzolanes excellentes : les proportions de corps étrangers contenus dans ces argiles sont insignifiantes et sans action sur les propriétés hydrauliques du composé, comme je l'ai reconnu dans de nombreux essais.

Aussi la propriété pouzzolanique appartient au silicate d'alumine hydraté pur et n'exige pas, pour se manifester, comme on l'a quelquefois soutenu, l'influence de la chaux.

La transformation de l'argile en pouzzolane est, au contraire, fortement influencée par les conditions différentes de la calcination. Une simple dessiccation est insuffisante pour transformer l'argile en pouzzolane ; mais lorsque l'argile est chauffée à 700 degrés environ, c'est-à-dire au rouge naissant, elle se déshydrate complètement, et c'est alors seulement qu'elle se change en pouzzolane ; ainsi le développement du caractère pouzzolanique dans l'argile concorde avec sa déshydratation.

En continuant à chauffer l'argile au rouge et même en l'exposant pendant plusieurs heures à la température élevée que produit un four Siemens, j'ai reconnu qu'on ne faisait pas disparaître les propriétés pouzzolaniques de l'argile calcinée, mais qu'on ralentissait leur manifestation.

Par des calcinations faites à des températures variables, on peut donc produire, avec de l'argile seule, des pouzzolanes qui seront à prises lentes ou à prises rapides.

Que se passe-t-il dans la calcination d'une argile ?

Pourquoi ce corps, qui à l'état hydraté n'agissait pas sur la chaux, a-t-il acquis, par la calcination, la propriété de se combiner à cette base ?

Ce fait important peut être facilement expliqué.

J'admets d'abord que, par la calcination, l'argile a donné naissance à une sorte de tissu minéral poreux qui peut absorber la chaux ; on sait que depuis longtemps M. Chevreul attribue la prise des ciments hydrauliques à l'affinité capillaire.

En second lieu, m'appuyant sur les propriétés de l'argile si bien étudiées par Vicat et sur des faits que j'ai développés dans mes Mémoires sur les acides métalliques, j'explique d'une autre manière le pouvoir pouzzolanique que la chaleur développe dans les argiles.

Les deux éléments constitutifs de l'argile, c'est-à-dire la silice et l'alumine, étant une fois isolés de l'argile et se trouvant sous des états allotropiques particu-

liers, possèdent des propriétés pouzzolaniques incontestables qui ont été signalées par Vicat.

Or il est facile de prouver que la déshydratation de l'argile a pour effet de mettre en liberté une certaine quantité de silice et d'alumine.

Il suffit, en effet, de chauffer l'argile au rouge et de la traiter ensuite par les acides, pour enlever une proportion considérable d'alumine que les mêmes acides ne pouvaient pas dissoudre avant la calcination.

La chaleur met donc en disponibilité dans l'argile des éléments qui d'abord se trouvaient combinés entre eux.

Puisqu'il est établi en outre par des expériences directes que la silice et l'alumine isolées se comportent comme des pouzzolanes, il devient facile de comprendre la transformation de l'argile en pouzzolane par l'action de la chaleur

Cette décomposition de l'argile par la calcination ne doit pas surprendre; elle s'accorde parfaitement avec un grand nombre de faits que j'ai développés dans des publications précédentes.

L'argile, en effet, est un silicate d'alumine hydraté : or, j'ai prouvé qu'il existe un grand nombre de sels hydratés dans lesquels l'eau est constitutive, et qui se décomposent entièrement par le seul fait de la déshydratation; cette propriété curieuse se constate surtout dans les sels qui contiennent des acides faibles, tels que les acides métastannique, antimonique, antimonieux, plombeux, silicique, etc.

Dans un de mes derniers Mémoires sur la polyatomicité de l'acide silicique, j'ai même signalé des phénomènes qui s'appliquent directement à l'argile et qui expliquent sa transformation en pouzzolane par la calcination.

J'ai démontré que certains silicates alcalins de la formule $(SiO^2)^5,MO,Aq$ se décomposent d'une manière si nette, lorsqu'on les déshydrate par la chaleur, que le produit de la calcination, qui d'abord était soluble, s'est transformé en une masse siliceuse insoluble et en alcali libre que l'eau peut enlever.

C'est une décomposition de cette nature que l'argile éprouve par la calcination; ses éléments se séparent, au moment de la déshydratation, comme les silicates alcalins dont j'ai parlé.

On comprend donc facilement que, dans la calcination d'un calcaire argileux, les éléments seuls de l'argile, isolés par la chaleur et se trouvant en présence de la chaux, puissent donner naissance à une prise hydraulique.

Mais cette explication de la prise des ciments hydrauliques serait incomplète, si je me bornais à faire jouer un rôle pouzzolanique à la silice et à l'alumine, qui sortent des argiles à la suite d'une calcination.

Il est incontestable que, lorsqu'on calcine un calcaire argileux, il se fait autre chose qu'une simple élimination de silice et d'alumine, et que les éléments l'argile se combinent à la chaux : ce qui le démontre nettement, c'est l'action de l'acide chlorhydrique, qui d'abord ne faisait pas gelée avec le calcaire argileux, et qui, après la calcination, produit une gelée abondante de silice.

S'il existe des pouzzolanes *binaires* formées uniquement de silice et d'alumine, il s'en trouve aussi de *ternaires* contenant de la silice, de l'alumine et de la chaux; il peut même s'en produire de plus complexes encore.

Ce sont ces pouzzolanes contenant plusieurs bases qui prennent naissance

lorsqu'un mélange naturel ou artificiel d'argile et de calcaire est soumis à une température élevée : les pouzzolanes naturelles appartiennent à cet ordre de composés.

Aussi, dans la calcination d'un calcaire argileux il peut se produire deux espèces différentes de pouzzolanes : les unes résultent de la seule modification que l'argile éprouve par l'action de la chaleur; les autres sont formées par la combinaison de l'argile avec la chaux. Ces deux espèces de pouzzolanes se trouvant en présence de la chaux libre qui existe dans tous les ciments, déterminent leur prise hydraulique.

Pour confirmer cette théorie de l'hydraulicité, il fallait démontrer que tous les ciments sont formés effectivement de deux parties, l'une calcaire et l'autre pouzzolanique; il s'agissait en outre de prouver que leur prise dans l'eau était bien due à l'action mutuelle de ces deux corps.

Les expériences suivantes, que j'ai étendues à un grand nombre de ciments différents, me paraissent donner rigoureusement cette démonstration.

La présence de la chaux libre dans un ciment se démontre facilement en soumettant le ciment à l'action de tous les dissolvants de la chaux, tels que l'eau, l'eau sucrée, etc.

Pour établir la constitution pouzzolanique d'un ciment, je soumets à l'action de l'acide chlorhydrique étendu un ciment hydraulique très actif, comme celui de Pouilly, qui se prend dans l'eau aussi rapidement que le plâtre et dont l'hydraulicité a été attribuée à un phénomène d'hydratation de silicates : l'acide est employé en quantité suffisante pour dissoudre la chaux libre qui se trouve dans le ciment, mais il n'est pas assez concentré pour attaquer la pouzzolane que le ciment contient.

J'ai constaté que le ciment de Pouilly, ainsi privé de la chaux libre qui s'y trouve, a perdu toutes ses propriétés hydrauliques : la partie insoluble dans l'acide se comporte dans l'eau comme un corps inerte ; elle fait gelée avec les acides concentrés et résulte de la combinaison de la silice avec l'alumine, la chaux et l'oxyde de fer.

Mais si ce corps qui a résisté à l'action des acides étendus ne possède lui-même aucune propriété hydraulique, il l'acquiert immédiatement dès qu'il est mélangé à la chaux et constitue alors un corps qui présente toute l'hydraulicité du ciment de Pouilly.

On peut donc admettre que le ciment sur lequel l'expérience précédente a été faite est bien un mélange pouzzolanique, puisqu'on le paralyse en lui enlevant la chaux qu'il contient et qu'on le régénère en lui rendant la chaux que les acides ont dissoute.

En présence de tous ces faits, je suis donc conduit à énoncer de la manière suivante la théorie de l'hydraulicité des ciments :

1° Tout ciment hydraulique est un mélange de pouzzolane et de chaux; sa prise est due à l'action de la chaux hydratée sur la pouzzolane qu'il contient, et non à l'hydratation des silicates qui se sont produits pendant la calcination.

2° Les pouzzolanes présentent les compositions chimiques les plus diverses, elles peuvent être formées par de la silice et par de l'alumine sous certains états allotropiques, par de l'argile calcinée, par des silicates simples ou doubles, par

des aluminates; je ne parle pas ici des composés magnésiens, parce que leurs caractères hydrauliques ont été bien établis par H. Sainte-Claire Deville.

3° Dans la calcination d'un calcaire argileux, différentes pouzzolanes binaires et ternaires peuvent prendre naissance; les propriétés hydrauliques du composé dépendront alors de la nature ou de la proportion de l'argile qui se trouvait dans le mélange, et aussi de la température à laquelle la calcination a été portée.

4° Lorsque dans la calcination d'un mélange d'argile et de carbonate de chaux il se produit de l'aluminate de chaux, ce sel peut alors, en s'hydratant, contribuer à la prise du ciment.

Ces idées diffèrent d'une manière notable de celles qui sont généralement admises : qu'il me soit permis d'indiquer, en terminant, l'influence qu'elles pourront exercer, selon moi, sur la pratique.

J'attribue les accidents que l'on observe dans l'emploi des ciments hydrauliques à l'incertitude que présente toujours leur composition : c'est un mélange qui contient des éléments variables; on ne connaît jamais la nature de la pouzzolane qui s'y trouve, et c'est elle cependant qui constitue la qualité réelle du ciment.

En admettant même que l'analyse chimique ait déterminé avec précision la nature et la proportion des corps qui constituent un calcaire argileux, des différences de température dans la calcination pourront produire avec le même mélange les ciments les plus divers : c'est ce que la pratique constate journellement, puisqu'elle désigne sous les noms différents de *Portland*, de *ciments*, de *chaux hydrauliques*, etc., les parties différemment chauffées d'un même mélange d'argile et de calcaire, et qu'elle ne leur attribue pas la même valeur.

Pour faire disparaître toutes ces incertitudes, je voudrais que dorénavant, dans la préparation des ciments hydrauliques, on prît pour base des composés bien définis, dont la composition varierait avec les usages auxquels on les destine ; en un mot, je voudrais compléter la fabrication des ciments actuels par la production de pouzzolanes artificielles, présentant une constitution certaine, et qui seraient mélangées ensuite aux quantités voulues de chaux grasse.

Je suis persuadé qu'en agisant ainsi, on obtiendrait des résultats qui n'ont pas été constatés avec les ciments ordinaires.

Déjà, dans mes études sur les différentes espèces de pouzzolanes argileuses, j'en ai rencontré quelques-unes qui, loin d'être altérées par l'action des sels magnésiens, prennent sous cette influence une dureté exceptionnelle.

En poursuivant mes recherches, j'espère donc trouver *le ciment hydraulique résistant à l'eau de mer*, que les anciens connaissaient, et que nos ingénieurs cherchent depuis si longtemps.

TROISIÈME MÉMOIRE.

Plusieurs mémoires très intéressants ont été publiés dans ces derniers temps sur l'hydraulicité des ciments.

Le but principal de ce troisième travail sur les ciments hydrauliques a été de répéter les expériences récentes et celles que j'ai décrites dans les deux Mémoires précédents pour rechercher si les principes que j'ai émis sur la théorie de l'hydraulicité ne devaient pas être modifiés.

Il est résulté de mes recherches nouvelles que les idées que j'ai émises sur l'hydraulicité des ciments sont entièrement confirmées par mes dernières expériences.

Les principes suivants, que j'ai posés dans mes deux premiers mémoires, me paraissent donc aujourd'hui nettement établis.

1° La prise des ciments hydrauliques ne peut pas être attribuée à l'hydratation du silicate de chaux, car il m'a été impossible, en préparant directement ces sels par différentes méthodes, d'obtenir un produit se solidifiant dans l'eau, comme le fait un bon ciment hydraulique.

2° Le seul corps qui puisse, en s'hydratant, faire prise dans l'eau et qui se forme dans la calcination d'un mélange d'alumine et de calcaire, est l'aluminate de chaux : l'aluminate de chaux doit donc jouer un rôle important dans l'hydraulicité des ciments.

3° L'hydratation de l'aluminate de chaux ne peut pas seule expliquer la prise de tous les ciments hydrauliques, car on en cite un certain nombre qui sont justement estimés et qui se produisent par la calcination de calcaires qui ne contiennent que des traces d'alumine.

Les faits que j'ai rappelés dans mon second Mémoire donnent l'explication de cet intéressant phénomène.

J'ai dit en effet que la silice, sous certaines modifications isomériques, pouvait agir sur la chaux comme une véritable pouzzolane : c'est cette variété de silice que M. Landrin, dans ses importants travaux, a appelée avec raison *la silice pouzzolanique*.

J'ai constaté, comme il l'a annoncé, que la silice provenant de la décomposition d'un silicate par un acide constituait une pouzzolane très énergique et que, mélangée avec une certaine quantité de chaux hydratée, elle produisait, sous l'eau, une prise comparable à celle des meilleurs ciments hydrauliques.

Ainsi, dans toutes les circonstances où la silice hydratée, éliminée d'un silicate, se trouvera en présence de la chaux, une prise pouzzolanique pourra se réaliser.

En résumé, mes recherches sur l'hydraulicité des ciments me conduisent à la conclusion suivante :

C'est le phénomène pouzzolanique qui est la cause principale de la prise dans l'eau de tous les ciments hydrauliques.

PERFECTIONNEMENTS A INTRODUIRE DANS LA FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE.

INSUFFISANCE DE L'AIR.

La fabrication de l'acide sulfurique est, comme on le sait, l'opération la plus importante de l'industrie chimique.

Avant d'être administrateur de la société de Saint-Gobain, j'ai eu souvent à étudier, en ma qualité de conseil chimique de cette Compagnie, différentes questions qui se rapportent à la fabrication de l'acide sulfurique.

Mes recherches ont porté surtout sur les deux points suivants :

1° Comment peut-on faire arriver, dans l'appareil qui produit l'acide sulfurique, la quantité d'air qui convient à l'oxydation de la pyrite et à la régénération du composé nitreux?

2° Quelle est la cause de la perte du composé nitreux, qui a été considérablement atténuée par l'emploi de la colonne Gay-Lussac, mais qui, à certains moments de la fabrication, est souvent encore très notable?

L'arrivée de l'air dans l'appareil qui sert à fabriquer l'acide sulfurique est le point capital de l'opération ; en effet, si l'air manque, l'oxydation de la pyrite est insuffisante, et le rendement devient mauvais, puisque le composé nitreux oxydant ne se régénère qu'incomplètement.

L'entrée de l'air dans l'appareil est réglée par le tirage d'une cheminée qui est quelquefois insuffisant; en outre, la composition de l'air qui arrive dans les chambres, et qui devrait être constante, dépend entièrement du four de grillage de la pyrite, qui absorbe d'abord l'oxygène atmosphérique et qui ne laisse entrer dans les chambres que la quantité d'oxygène laissée par la pyrite.

Il en résulte que l'oxygène utile à la chambre pour la régénération du composé nitreux et pour la production de l'acide sulfurique, manque souvent dans l'appareil et détermine alors des pertes considérables.

Pour obtenir, dans la fabrication de l'acide sulfurique, des résultats avantageux et constants, pour produire, d'une part, une oxydation complète de la pyrite et, de l'autre, pour maintenir dans les chambres la quantité d'oxygène qui est utile aux réactions gazeuses, j'ai toujours soutenu qu'il fallait faire arriver, *à volonté et d'une manière indépendante*, l'oxygène nécessaire au grillage de la pyrite et l'oxygène indispensable aux chambres.

Pour atteindre ce but, j'ai conseillé aux fabricants d'acide sulfurique de placer, dans les différentes parties de l'appareil, des injecteurs d'air permettant de compléter *à volonté* la quantité d'oxygène qui est utile aux réactions chimiques et que le tirage de la cheminée n'introduit que d'une façon insuffisante.

J'ai constaté que ces insufflations d'air produisaient souvent des résultats excellents.

Seulement, il faut prendre certaines précautions pour éviter le refoulement du gaz et pour ne pas nuire au tirage de la cheminée.

PERTES DU COMPOSÉ NITREUX.

J'ai étudié, à plusieurs reprises, les causes diverses qui, dans la fabrication de l'acide sulfurique, déterminent la perte du composé nitreux, qui se chiffre par des sommes considérables.

Il résulte de mes expériences que la perte du composé nitreux est due souvent à la production du protoxyde d'azote et à celle de l'azote qui, à la suite des réactions gazeuses, se forment dans les chambres.

J'ai prouvé en effet, dans un travail que j'ai présenté à l'Académie, que quand l'acide sulfureux agit sur les composés nitreux à une température élevée, il se produit en abondance soit de l'azote, soit du protoxyde d'azote qui sont perdus pour le fabricant, car ces deux gaz n'agissent pas sur l'air humide pour régénérer soit AzO^5, soit AzO^4, soit AzO^3,HO, et ne sont pas absorbés par la colonne Gay-Lussac.

Pour combattre cette perte de composés nitreux, j'ai conseillé d'éviter l'introduction dans les chambres de gaz trop chauds qui, par l'action de l'acide sulfureux sur les gaz nitreux, produisent, à haute température, de l'azote ou du protoxyde d'azote.

Le refroidissement des gaz peut être opéré par les méthodes bien connues de tous les fabricants.

Il existe un autre mode de déperdition du composé nitreux, qui s'opère dans la colonne Gay-Lussac et que j'ai étudié avec soin.

On croit généralement qu'en travaillant dans les chambres avec un excès de vapeurs rutilantes qui se dissout ensuite dans le Gay-Lussac, on utilise complètement l'acide sulfureux qui se produit dans les fours de grillage : c'est une erreur complète. J'ai analysé souvent les gaz qui sortaient des colonnes Gay-Lussac, et j'ai constaté, au grand étonnement des directeurs, que ces gaz contenaient des quantités considérables de bioxyde d'azote et d'acide sulfureux.

Ainsi le Gay-Lussac laisse perdre de l'acide sulfureux et du bioxyde d'azote : ces gaz sont mélangés cependant à de l'oxygène ; mais l'oxygène, paralysé sans doute par la présence d'un excès d'azote, n'agit pas dans ce cas sur le bioxyde d'azote.

L'inactivité de ces différents gaz est due en partie au manque d'eau : on sait en effet que pour éviter, dans la chambre de queue, la production d'acide nitrique qui ne manquerait pas d'attaquer rapidement le plomb de la chambre, le fabricant est toujours disposé à ne faire arriver dans la chambre de queue qu'une quantité insuffisante de vapeur d'eau.

Pour démontrer que l'appareil d'acide sulfurique laisse perdre, faute d'air et d'eau, des gaz nitreux et sulfureux qu'il devrait utiliser, j'ai fait disposer, dans une usine, une petite chambre de plomb que j'ai appelée *complémentaire* : cette

chambre était placée avant la cheminée; elle recevait les gaz qui s'y perdent; seulement j'y faisais arriver de la vapeur d'eau et de l'air qui étaient destinés à transformer le bioxyde d'azote en vapeurs rutilantes et à faire agir l'oxydant nitreux sur l'excès d'acide sulfureux qui se perd dans la cheminée.

Cette chambre complémentaire a marché pendant plusieurs mois et a donné des quantités considérables d'acide sulfurique qui se produisait, comme on le voit, avec les gaz perdus; l'expérience démontrait donc d'une manière incontestable l'insuffisance de la colonne Gay-Lussac pour la condensation des gaz nitreux.

J'attache plus d'importance encore aux observations que j'ai faites sur la perte du bioxyde d'azote qui peut se produire souvent à la suite d'une réaction qui s'opère dans le Gay-Lussac même.

Après avoir constaté que, dans certains dérangements de chambre, il arrive souvent au Gay-Lussac de l'acide sulfureux qui n'a pas été oxydé dans les chambres, j'ai démontré que cet acide sulfureux du Gay-Lussac ne détermine pas seulement une perte de soufre, mais aussi une perte de composé nitreux.

J'ai retiré du Gay-Lussac une certaine quantité de l'acide sulfurique nitreux et je l'ai soumis à l'action du gaz sulfureux : en un mot j'ai reproduit, dans le laboratoire, la réaction qui s'opère dans les usines, lorsque l'acide du Gay-Lussac reçoit une certaine quantité d'acide sulfureux qui a échappé au travail des chambres.

J'ai constaté dans ce cas, comme on devait s'y attendre, que l'acide sulfureux décomposait rapidement les vapeurs rutilantes qui se trouvent dans l'acide du Gay-Lussac et dégageait des torrents de bioxyde d'azote que l'acide sulfurique ne dissout pas sensiblement.

Telle est, selon moi, la cause principale de la perte du composé nitreux, dans la fabrication de l'acide sulfurique; elle est due à l'arrivée de l'acide sulfureux dans le Gay-Lussac qui dégage du bioxyde d'azote que la cheminée laisse perdre.

Cet accident, que connaissent tous les fabricants, se manifeste par une production considérable de chaleur.

Le directeur de l'usine qui voit fumer en rouge sa cheminée croit que, dans l'appareil, le composé nitreux est en excès et que tout son acide sulfureux est utilisé; il se trompe : le gaz rutilant qui se produit au haut de la cheminée est du bioxyde d'azote, qui devient rutilant par l'action oxydante de l'air et qui est entièrement perdu pour le fabricant.

COLONNE AÉRONITRIQUE.

Après avoir déterminé les causes principales de perte de composés nitreux dans la fabrication de l'acide sulfurique, j'ai cherché le moyen d'éviter ces pertes, et je crois y être parvenu, par les procédés suivants :

1° La quantité d'air appelée par le tirage de la cheminée étant souvent insuffisante pour griller la pyrite et pour oxyder complètement le bioxyde d'azote qui se produit dans la réaction gazeuse des chambres de plomb, je propose d'établir dans les différentes parties de l'appareil des injections d'air qui apporteront l'excès d'oxygène utile à la réaction.

2° Reconnaissant que l'arrivée de l'acide sulfureux dans la colonne Gay-Lussac détermine un dégagement considérable de bioxyde d'azote et devient la cause principale de la perte du composé nitreux dans la fabrication de l'acide sulfurique, je place avant le Gay-Lussac une colonne que j'ai appelée *aéronitrique*, dans laquelle j'établis un courant d'acide nitrique qui réagit sur l'acide sulfureux, le transforme en acide sulfurique en produisant des vapeurs nitreuses qui sont retenues par l'acide sulfurique du Gay-Lussac.

3° Enfin, après avoir constaté que les réactions gazeuses qui s'opèrent dans les chambres sont souvent incomplètes et que les gaz qui se perdent dans la cheminée pourraient produire de l'acide sulfurique s'ils se trouvaient en présence d'un excès d'air et de vapeur d'eau, je donne le conseil d'établir *avant la cheminée une petite chambre complémentaire* qui recevra les gaz aujourd'hui perdus et qui seront mélangés à un excès d'air et de vapeur d'eau : on produira ainsi, sans frais, des quantités notables d'acide sulfurique.

CONDENSATION COMPLÈTE DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Les méthodes qui sont employés dans l'industrie pour condenser l'acide chlorhydrique qui se dégage dans la réaction de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium, ont été décrites avec le plus grand soin par notre savant collaborateur, M. Sorel.

Mais tout le monde sait que cette condensation se produit bien rarement d'une manière complète, et que certaines usines laissent perdre souvent dans l'air, au grand mécontentement des voisins, des proportions d'acide chlorhydrique qui dépassent quelquefois 15 à 20 pour 100.

Ayant souvent entendu des plaintes que les voisins adressent aux directeurs des usines de produits chimiques, je suis arrivé à proposer un mode de condensation d'acide chlorhydrique, qui me paraît répondre aux justes réclamations qui sont faites aux fabricants.

On sait que la condensation industrielle de l'acide chlorhydrique qui s'opère dans les bonbonnes ou dans les colonnes, produit des liqueurs qui marquent de 18° à 22° ; il se perd dans ce cas des quantités très notables d'acide chlorhydrique, qui ne peut être condensé facilement que dans l'eau; il se produit ainsi des acides faibles qui sont sans valeur pour le fabricant et dont il ne peut se débarrasser que difficilement.

Aussi, dans la plupart des usines, laisse-t-on se perdre dans l'air l'acide qui ne produit pas de condensation industrielle avantageuse.

Pour éviter cette perte dans l'air de ces vapeurs d'acide chlorhydrique, je propose d'opérer *une condensation chimique* qui ferait disparaître toute vapeur nuisible d'acide chlorhydrique et qui pourrait même, dans certains cas, présenter quelques avantages pour le fabricant.

On trouve aujourd'hui, à des prix très réduits, des phosphates de chaux pauvres qui sont principalement des mélanges de phosphate de chaux tribasique et de carbonate calcaire.

Ces phosphates de chaux, finement pulvérisés et mélangés à une certaine quantité d'eau, absorbent facilement les vapeurs d'acide chlorhydrique.

Il se forme dans ce cas un mélange de phosphate acide de chaux et de chlorure de calcium qui est soluble dans l'eau.

Si on sature cette liqueur par de la chaux ou du carbonate de chaux et si on la porte ensuite à l'ébullition, on détermine la précipitation d'un phosphate de chaux qui convient à la fabrication des superphosphates riches.

En plaçant donc après les appareils ordinaires de condensation de l'acide chlorhydrique du phosphate de chaux pulvérisé et humide, on condense toutes les vapeurs acides, et on produit un phosphate de chaux riche qui aujourd'hui est recherché dans la fabrication des engrais.

EMPLOI MÉTALLURGIQUE DES RÉSIDUS DE GRILLAGE DE LA PYRITE.

On sait que la pyrite, qui est restée pendant longtemps sans valeur, a pris aujourd'hui, dans la fabrication des produits chimiques, une importance considérable.

Elle remplace le soufre dans toutes nos usines d'acide sulfurique : dans son grillage elle dégage assez de chaleur pour intervenir, comme combustible, dans la production de la vapeur et dans l'évaporation de l'acide sulfurique ; enfin la pyrite, convenablement grillée, laisse un résidu d'oxyde de fer qui constitue un minerai très riche fort apprécié par les fabricants d'acier.

Un certain nombre de chimistes, d'ingénieurs et de métallurgistes ont pris part à cette dernière utilisation de la pyrite : je citerai principalement M. Michel Perret et le Directeur des usines de Terre-Noire.

Je demanderai la permission de dire ici que par mes recherches j'ai contribué, moi aussi, à l'emploi du résidu de pyrite, comme minerai de fer.

Mes expériences sont déjà bien anciennes : à cette époque, les fours de grillage de la pyrite n'étaient pas encore arrivés à la perfection qu'ils présentent aujourd'hui. On sait que quand les fours à étages sont bien conduits, et que l'on opère sur des minerais convenablement pulvérisés, on ne laisse dans le résidu de grillage environ que quelques millièmes de soufre.

Lorsque j'ai étudié l'utilisation métallurgique des résidus de pyrite, on n'employait dans le grillage que de la pyrite en morceaux et on laissait presque sans emploi le résidu en poudre, que l'on ne savait pas encore griller régulièrement.

Aussi, en faisant usage des morceaux de pyrite, on laissait toujours, dans leur intérieur, des noyaux de pyrite non grillés, qui donnaient à l'analyse des résidus contenant de 3 à 5 pour 100 de soufre.

C'est cependant avec des résidus aussi impurs que j'ai entrepris mes essais métallurgiques.

J'ai reconnu qu'en triant ces résidus avec quelque soin, en les exposant à l'air humide et ensuite à un lavage avec des liqueurs légèrement acides, je pouvais obtenir un minerai de fer qui contenait moins d'un centième de soufre.

Ces résidus arrivaient donc à une teneur en soufre qui est au-dessous de certains minerais de fer fort estimés, tels que ceux de l'île d'Elbe.

Le principe de cette première purification des résidus étant une fois trouvé,

j'ai fait préparer trente ou quarante mille kilos de ces résidus qui ont été envoyés à des hauts-fourneaux.

Ainsi l'essai des résidus n'a pas été fait en petit et au laboratoire, mais bien d'une façon industrielle et métallurgique.

Le résidu de pyrite, préparé par la méthode que je viens de décrire, a donc été employé, d'après mes indications, d'une manière régulière, comme minerai de fer, dans un haut-fourneau du Nord.

Malheureusement on ne produisait dans cette usine que de la fonte de première qualité. Or, le résidu de pyrite retient toujours des quantités notables de cuivre qui nuit, comme on le sait, aux propriétés de la fonte.

Les essais ont alors été abandonnés, et n'ont été repris avec succès que lorsqu'il a été reconnu dans l'usine de Terre-Noire que le cuivre, qui nuit à la fonte, est sans influence fâcheuse sur l'acier Bessemer.

Je crois donc avoir été le premier en France à employer, en grand, le résidu de pyrite comme minerai de fer dans la fabrication de la fonte.

RÉGÉNÉRATION DE L'OXYDE DE MANGANÈSE

Parmi les résidus de fabrique que j'ai étudiés, dans le but de les utiliser, je dois citer le chlorure de manganèse.

Je n'ai pas à insister ici sur la belle découverte due à M. Weldon, qui est arrivé, comme on le sait, à régénérer industriellement le peroxyde de manganèse qui sert à préparer le chlore. Cette invention si remarquable sera décrite avec détail dans notre *Encyclopédie*.

Le but que je me suis proposé n'est pas le même que celui qui a été si heureusement atteint par M. Weldon.

Mes travaux métallurgiques, et principalement ceux que j'ai publiés sur les fontes et les aciers, m'avaient démontré que l'oxyde de manganèse joue un rôle considérable dans la métallurgie du fer : il facilite l'épuration de la fonte ; le manganèse se combine utilement, dans certains cas, à la fonte et à l'acier.

J'ai pensé que la production de l'acier fondu prenant un développement considérable, les minerais de fer manganésifères seraient épuisés rapidement et que la chimie devait se charger de fournir à la métallurgie le manganèse utile à ses opérations.

Je me suis occupé alors de la production industrielle du manganèse métallique et de la régénération du protoxyde de manganèse, en faisant usage du chlorure de manganèse, qui est, comme on le sait, le résidu de la préparation du chlore.

Le procédé de préparation du protoxyde de manganèse, qui m'a paru le plus simple, consiste à décomposer par la chaux le chlorure de manganèse.

Le précipité de protoxyde de manganèse est soumis à des lavages dans des filtres-presses et desséché ensuite au four.

Dans cet état il peut être employé, soit dans le haut-fourneau, soit dans les appareils qui aujourd'hui produisent si facilement l'acier fondu.

Lorsqu'on veut faire usage de cet oxyde de manganèse pour obtenir l'alliage de fer et de manganèse qui porte le nom soit de *Spiegel-eissen*, ou de *ferromanganèse*, on le mélange à du charbon et à un fondant très calcaire, puis on le réduit

soit dans un four à réverbère dont la sole est en charbon, ou mieux encore dans un haut-fourneau dont l'air est porté à une température très élevée.

SOUDE ARTIFICIELLE

La fabrication de la soude artificielle et la production des sels de soude doivent être considérées comme la partie la plus intéressante de l'industrie chimique.

Ces opérations sont sorties du laboratoire pour enrichir les industriels : presque tous les chimistes qui ont voulu appliquer la science à l'industrie ont cherché à introduire quelques perfectionnements dans la fabrication de la soude artificielle.

Avant de faire connaître le peu que j'ai apporté dans ces études difficiles, je demande la permission de reproduire ici quelques-unes des paroles que j'ai prononcées sur la fabrication de la soude artificielle, lorsque j'ai eu l'honneur de présider, au congrès de Paris, l'Association française pour l'avancement des sciences : mon but était de rendre hommage aux savants qui font avancer l'industrie par leurs découvertes et qui ne retirent en général de leur généreux désintéressement que des chagrins et de l'ingratitude.

A la fin du siècle dernier, au moment où les travaux immortels de Lavoisier créaient la véritable chimie scientifique, celle qui encore aujourd'hui nous éclaire et nous guide, un fait considérable allait également se produire dans l'industrie. Toutes ces découvertes mémorables qui ouvraient aux sciences des horizons nouveaux, devaient engendrer en même temps une nouvelle chimie industrielle, basée sur les conquêtes de la science, et procurer aux arts des richesses inappréciables.

Mais à la suite de nos grandes guerres, l'industrie chimique se trouvait paralysée, dès sa naissance, par le prix élevé des matières premières, et les découvertes de la chimie restaient sans application.

Berthollet avait bien créé ce nouveau mode de blanchiment des fils et des tissus fondé sur l'emploi du chlore, et, dans son désintéressement, il avait abandonné sa belle découverte au domaine public ; mais le prix élevé du chlore la rendait inapplicable.

La chimie avait établi le rôle fondamental des alcalis dans les grandes fabrications du verre et du savon ; toutes ces découvertes restaient stériles pour l'industrie, car, à cette époque, les mers n'étaient pas libres et nos fabricants ne pouvaient plus se procurer les soudes d'Alicante, de Carthagène et de Malaga, utiles à leurs opérations.

L'ancienne Académie des sciences comprit immédiatement le rôle qu'elle avait à jouer dans le développement de l'industrie chimique ; elle pensa qu'il appartenait à la science de rendre aux industriels ce que la guerre leur enlevait ; elle était persuadée que les chimistes sauraient bien, au moyen de leurs réactifs, extraire du sel marin l'alcali que la végétation en isole et qui se trouve concentré dans les plantes marines.

Avec une sûreté de vues que l'on ne saurait trop admirer, l'Académie des sciences proposa, dès l'année 1775, un prix de 2000 livres qui fut porté ensuite à 2400 livres, puis à 4000 livres, pour la découverte *du procédé le plus simple et le plus économique de décomposition du sel de mer et pour l'extraction de l'alcali qui lui sert de base.*

Cette initiative de l'Académie signalant aux inventeurs le sel de mer, qui est une des principales richesses minérales de la France, excita l'ardeur des chimistes, qui se mirent immédiatement à l'œuvre et qui en peu de temps arrivèrent, par des méthodes différentes, à retirer l'alcali que le sel peut produire.

Il est juste de rappeler que d'anciennes expériences guidaient les inventeurs dans leurs recherches. Vers l'année 1736, Duhamel-Dumonceau démontrait que l'alcali du sol était le même que celui qui existe dans les végétaux marins; en 1777, le P. Malherbe produisait de la soude en transformant le sel marin en sulfate de soude et en calcinant ce sulfate avec du charbon et du fer; en 1782, Guyton de Morveau et Carny fondaient une fabrique de soude artificielle basée sur la carbonatation, à l'air, d'un mélange de sel et de chaux; vers l'année 1789, de La Métherie obtenait de la soude, mais en faible proportion et d'une manière accidentelle, dans la calcination d'un mélange de sulfate de soude et de charbon.

Ces premiers travaux étaient précieux sans doute, mais ne pouvaient pas encore entrer dans la pratique.

C'est un savant éminent, Nicolas Leblanc, qui devait résoudre le grand problème industriel posé par l'Académie.

L'inventeur de la soude artificielle s'était préparé à la découverte qui devait l'illustrer par des recherches scientifiques nombreuses et variées : on lui doit plusieurs mémoires sur le nickel, le cobalt, le bismuth, l'alun, les sels de magnésie, les sels ammoniacaux, les sels de mercure, le salpêtre, etc. Ses belles expériences de *cristallotechnie*, qui permettent de faire entrer les différents aluns dans un même cristal, n'ont pas été sans influence sur la découverte importante de l'isomorphisme.

C'est donc à un savant véritable que l'industrie chimique doit sa plus grande découverte.

Le 25 septembre 1791, sur le rapport de d'Arcet, de Desmarets et de Servières, Leblanc obtenait un brevet d'invention pour la fabrication de la soude artificielle.

Son procédé consiste à calciner, dans un four à réverbère, un mélange de sulfate de soude, de carbonate de chaux et de charbon, et à séparer par le lessivage le sulfure de calcium, qui est insoluble, du carbonate de soude, qui est soluble.

La grande découverte demandée à la science par l'Académie se trouvait donc ainsi réalisée, et d'une façon si complète qu'elle est entrée immédiatement dans l'application et qu'elle y est restée *telle que l'inventeur l'a conçue.*

Le procédé de Leblanc est pratiqué aujourd'hui dans tous les pays; c'est autour de lui que pivotent les autres industries chimiques; il a procuré aux fabricants des bénéfices incalculables; il produit en effet annuellement plus de trois cents millions de kilogrammes de soude artificielle.

Quels sont les avantages que Leblanc a retirés de sa belle invention?

En 1792, au moment où la France, attaquée de tous côtés, se trouvait privée des produits utiles à son industrie, le Comité de salut public fit un appel au patriotisme des fabricants de soude, leur demandant de renoncer à leur secret et de faire connaître leurs modes de fabrication à une commission composée de Lelièvre, Pelletier, Giraud et d'Arcet.

Dans cette circonstance, il faut le dire à l'honneur de notre pays, les fabricants français n'hésitèrent pas à faire l'abandon de leurs intérêt, et Leblanc, toujours

animé de sentiments généreux, fut un des premiers à mettre dans le domaine public les secrets de sa fabrication.

Parmi les nombreux mémoires qui furent présentés, la commission en distingua six.

Quelques inventeurs, prenant pour base les phénomènes découverts par Scheele, tels que l'action de la litharge ou celle du fer sur une dissolution de chlorure de sodium, obtenaient de la soude par voie humide.

D'autres décomposaient le sulfate de soude par le charbon, confondant souvent le sulfure de sodium avec la soude.

Malherbe et Athenas produisaient de la soude soit en décomposant le sulfure de sodium par le fer, soit en faisant agir à haute température l'air et l'eau sur un mélange de sel et de sulfate de fer.

Carny obtenait l'alcali en exposant à l'air un mélange de sel et de chaux.

Parmi tous ces procédés, celui de Leblanc fut seul considéré comme pratique par la commission, et recommandé aux industriels.

Leblanc abandonnait donc à son pays l'industrie qu'il avait créée; mais, hélas! il ne devait pas même avoir la satisfaction d'assister au succès de sa grande découverte.

En 1793, la fabrique qu'il avait fondée à Saint-Denis, rentrant dans les biens du duc d'Orléans, fut mise sous le séquestre et se trouva arrêtée après quelques mois de marche.

Plus tard elle lui fut rendue; mais le pauvre inventeur, soutenu cependant par la Société d'encouragement, ne put arriver à réaliser des capitaux suffisants pour mettre sérieusement son usine en activité.

A bout de ressources, Leblanc perdit courage et mourut dans la détresse, à l'âge de cinquante-trois ans.

Telle est l'histoire abrégée de l'invention de la soude artificielle.

Lorsqu'on songe aux services immenses que Leblanc a rendus à l'industrie et à sa fin si malheureuse et si triste, n'avons-nous pas le droit de dire, avec un sentiment d'orgueil, que la science, elle aussi, a ses héros et ses martyrs?

Mais les éloges que je viens de donner à la belle invention industrielle du siècle dernier ne doivent pas me faire oublier les services que la chimie moderne a rendus à l'industrie.

La science ne se repose et ne s'arrête jamais; elle ne pense qu'au progrès et même elle n'examine pas si les découvertes récentes ne porteront pas un certain préjudice à ceux qui exploitent les anciennes; c'est le fait qu'exprimait devant moi un fabricant de produits chimiques : oubliant que c'était à la science qu'il devait son immense fortune, il maudissait les savants et particulièrement les chimistes qui, par leurs inventions trop rapides, ne lui laissaient pas le temps, disait-il, d'user ses appareils.

Eh bien, suivant leur habitude incorrigible, les chimistes n'ont pas laissé de repos aux fabricants de soude artificielle, et le procédé de Leblanc se trouve aujourd'hui en présence d'un ennemi redoutable : je veux parler de la soude à l'ammoniaque.

Deux savants éminents, deux anciens élèves de l'Ecole polytechnique, MM. Schlœsing et Rolland, sont arrivés les premiers à produire d'une manière régulière et

industrielle la soude artificielle, par une méthode bien différente de celle que Leblanc avait suivie.

Persuadés que la France pourrait un jour, dans la fabrication de la soude artificielle qui consomme une quantité considérable de combustible, être dépassée par les pays qui extraient la houille à prix moins élevé qu'elle, les deux ingénieurs français ont cherché un mode de production de soude basé sur la voie humide, c'est-à-dire sur les réactions qui consomment peu de combustible.

Prenant pour base les travaux de Berthollet et s'appuyant sur des faits acquis déjà à la science, MM. Schlœsing et Rolland firent agir, au sein de l'eau, le bicarbonate d'ammoniaque sur le sel marin.

Par double échange il se forme du bicarbonate de soude peu soluble qui se précipite et du sel ammoniac qui reste en dissolution ; ce bicarbonate de soude, soumis à la calcination, donne de la soude artificielle et de l'acide carbonique qui sert aux opérations suivantes ; quant au sel ammoniac, il est décomposé par la chaux en régénérant de l'ammoniaque qui rentre dans la fabrication ; il reste du chlorure de calcium qui est rejeté.

Le principe de la nouvelle fabrication était trouvé, mais il fallait le mettre en pratique et résoudre, dans la disposition des appareils, plusieurs questions délicates ; ces difficultés ne pouvaient pas arrêter des ingénieurs aussi distingués que MM. Rolland et Schlœsing.

Les inventeurs installèrent à Puteaux une fabrique de soude artificielle, basée sur leurs travaux, et arrivèrent à produire par mois plus de 25 000 kilogrammes de carbonate de soude.

Mais, vous le savez, messieurs, les savants travaillent pour les autres; ils tirent bien rarement quelque profit de leurs découvertes, et ce que j'ai dit de Leblanc s'applique aux ingénieurs français qui se proposaient de produire la soude par voie humide.

La fabrique naissante rencontra des difficultés de différentes natures ; elle ne put résister aux exigences du fisc qui, à cette époque, percevait un droit sur la totalité du sel marin entré dans l'usine, tandis qu'un tiers du sel mis en œuvre n'était pas décomposé.

Dans de pareilles conditions, la nouvelle industrie n'était pas viable et la fabrique de Puteaux fut arrêtée : c'est ainsi qu'une des plus belles découvertes industrielles de ce siècle fut paralysée dès son début.

MM. Schlœsing et Rolland, se conduisant dans cette circonstance en véritables savants, voulurent être utiles aux autres et préparer, pour leurs successeurs, le succès qui leur échappait. Dans un travail admirable il firent connaître tous les détails de leurs opérations et de leurs machines.

Plus tard, un habile ingénieur belge, M. Solvay, reprit la question et installa son usine aux environs de Bruxelles; il adopta dans la construction de ses appareils les dispositions les plus ingénieuses, faisant intervenir la pression dans la décomposition du sel.

M. Solvay obtint ainsi des résultats industriels excellents, et l'on peut dire que, grâce à lui, la soude produite par l'ammoniaque fait en ce moment une concurrence redoutable à la soude obtenue par le procédé de Leblanc.

Nous assistons donc aujourd'hui à une lutte industrielle des plus vives : d'un

côté se trouvent les fabricants qui exploitent l'ancienne méthode de Leblanc fondée sur la voie sèche; de l'autre se présentent ceux qui agissent par voie humide en faisant usage de l'ammoniaque.

De quel côté sera l'avantage?

Les partisans du procédé de Leblanc reconnaissent que, par leur méthode, la consommation du combustible est considérable et que le carbonate de soude est produit à un prix relativement élevé; mais ils utilisent les deux éléments du sel, le chlore et le sodium, ce qui permet de livrer à l'industrie, dans des conditions économiques, le sulfate de soude, l'acide chlorhydrique, le chlorure de chaux et le chlorate de potasse. Il faut dire aussi que la concurrence qu'ils ont à combattre les conduira forcément à introduire, dans le procédé de Leblanc, des perfectionnements que l'on avait négligés à tort.

C'est ainsi que, dans la fabrication de l'acide sulfurique, l'application de l'appareil Gay-Lussac permettra de recueillir le composé nitreux qui est perdu; la colonne Glower, qui refroidit les gaz, produira une concentration économique de l'acide des chambres; l'emploi du résidu de pyrite, comme minerai de fer, fera baisser le prix de revient de l'acide sulfurique.

Ces perfectionnements du procédé de Leblanc, qui pourront s'étendre encore, n'altèrent en rien la confiance des fabricants qui préparent la soude par l'ammoniaque.

Eux aussi introduiront des améliorations dans la méthode qui est employée aujourd'hui; ils vont même au-devant des objections qu'on peut leur adresser.

En ce moment ils perdent, il est vrai, le chlore du sel marin, mais plus tard ils sauront le récolter, soit en décomposant le chlorure de calcium qu'ils jettent aujourd'hui, soit en substituant, dans la régénération de l'ammoniaque, la magnésie à la chaux.

On leur a dit que la consommation industrielle de l'ammoniaque pourrait occasionner un dommage sérieux à l'agriculture, qui fait entrer avec grand avantage les sels ammoniacaux dans ses engrais.

Craintes exagérées, préoccupations inutiles, disent les inventeurs : s'ils consomment de l'ammoniaque, ils rendent à l'agriculture tout le nitrate de soude que le procédé de Leblanc employait; or, au point de vue de la fabrication des engrais chimiques, un nitrate vaut un sel ammoniacal.

Les partisans du nouveau procédé affirment en outre que si l'ammoniaque venait à manquer momentanément, on saurait bientôt en trouver.

On est loin de retirer aujourd'hui toute la quantité d'ammoniaque que les matières organiques peuvent fournir par leur décomposition; et, dans la fabrication du coke métallurgique, on perd des quantités considérables d'ammoniaque qui ne sont pas condensées et qu'on pourra recueillir.

Au besoin même l'ammoniaque pourrait être fabriquée de toutes pièces aux dépens des éléments de l'air atmosphérique.

La chimie n'a-t-elle pas déjà démontré que dans les phénomènes d'oxydation des métaux, l'azote de l'air peut se fixer et se changer en ammoniaque? Ne sait-on pas aussi depuis longtemps que l'azote de l'air, réagissant sur un mélange de charbon et d'alcali, produit des cyanures qui, sous l'action de l'eau, forment de l'ammoniaque?

La science saura donc donner à la production de l'ammoniaque un developpement qui sera toujours en rapport avec les progrès de la nouvelle fabrication de la soude : elle ne recule jamais devant la solution des problèmes qui intéressent l'industrie.

PROCÉDÉ DES PETITS CRISTAUX

Après avoir rappelé les principes des deux méthodes de fabrication de la soude artificielle qui sont aujourd'hui en présence, j'ai à faire connaître les essais que j'ai tentés pour améliorer certaines opérations qui se rapportent à la production de la soude par le procédé de Leblanc.

On sait que dans la calcination d'un mélange de sulfate de soude, de carbonate de soude et de charbon, il se produit d'abord du sulfure de sodium, qui réagit ensuite sur le carbonate de chaux pour former du sulfure de calcium et du carbonate de soude :

$$SO^3,NaO + C^4 = 4CO + SNa.$$
$$SNa + CO^2,CaO = SCa + CO^2,NaO.$$

Dans cette opération il ne se produit pas sensiblement de soude caustique.

Si dans les eaux de lessivage de la soude on trouve souvent des quantités considérables de soude caustique, c'est que ce corps s'est produit dans la lessive par la réaction de la chaux en excès sur le carbonate de soude :

$$CaO + CO^2,NaO + HO = NaO,HO + CO^2,NaO.$$

Ce qui prouve que dans la plupart des cas la réaction que produit la soude caustique n'est que secondaire, c'est qu'en traitant par l'alcool la soude brute, au moment où elle sort des fours, on ne trouve dans l'alcool que des quantités insignifiantes de soude caustique : c'est par l'action prolongée de la chaux sur le carbonate de soude, pendant le lessivage, qu'on augmente la proportion de soude caustique.

Du reste le sulfure de sodium qui existe dans la lessive résulte, lui aussi, d'une action secondaire, c'est-à-dire de la décomposition du sulfure de calcium par la soude caustique : $SCa + NaO = SCa + CaO$; c'est même ainsi qu'on peut fabriquer économiquement du sulfure de sodium.

Les sels de soude obtenus par le lessivage de la soude brute peuvent donc contenir des quantités souvent considérables de soude caustique qui dépendent du temps pendant lequel le carbonate de soude se trouve, dans le lessivage, en contact avec la chaux et de la température à laquelle la réaction s'opère.

Les sels de soude sont différemment appréciés dans la blanchisserie ou dans la fabrication du savon, suivant la quantité de caustique qu'ils contiennent; mais ordinairement le fabricant qui vend des sels de soude caustiques n'obtient pas une rémunération se trouvant en rapport avec la causticité qu'il a produite dans les sels.

Et cependant la soude caustique est le seul corps qui soit réellement utilisé dans certaines opérations chimiques.

Ainsi c'est la soude caustique qui saponifie les corps gras; c'est elle aussi qui

dans la fabrication du papier de bois ou de paille dissout la vasculose qui existe dans les tissus ligneux, et met en liberté les fibres textiles.

Si les sels de soude obtenus par la méthode de Leblanc présentent dans quelques cas un certain avantage sur les sels de soude préparés au moyen du carbonate d'ammoniaque, c'est que les premiers contiennent de la soude caustique, tandis que les seconds n'en ont pas.

Ces considérations m'ont porté à rechercher s'il ne serait pas possible, dans l'intérêt du procédé Leblanc, de retirer économiquement la soude caustique qui prend naissance dans le lessivage de la soude brute produite par la méthode de Leblanc.

C'est ce problème intéressant que je crois avoir résolu par l'opération que je vais décrire et que j'ai nommée *Procédé des petits cristaux.*

Lorsque la soude brute est produite, je la soumets à l'action de l'eau bouillante en prolongeant l'action de la chaleur pour décomposer le carbonate de soude par la chaux, et obtenir le maximum de soude caustique.

Cette opération est limitée par l'action secondaire de la soude caustique sur le sulfure de calcium, qui produit facilement du sulfure de sodium.

L'eau de lessive étant une fois obtenue, je la soumets à la *désulfuration;* cette opération a pour but d'oxyder le sulfure de sodium qui nuirait à la pureté des produits que l'on veut obtenir.

Les méthodes de désulfuration sont nombreuses; j'ai employé souvent avec avantage l'air atmosphérique, ou certains oxydes tels que le peroxyde de manganèse.

Le liquide ainsi désulfuré est évaporé jusqu'au point où la cristallisation se manifeste : on le laisse refroidir et on l'agite vivement pour éviter la production de gros cristaux qui rendraient le clairçage difficile.

Les petits cristaux sont alors turbinés et claircés : ils sont blancs et souvent d'une pureté remarquable.

Quant à la liqueur, elle contient principalement de la soude caustique : il est inutile de soumettre ce liquide à une évaporation toujours coûteuse. Il peut être transporté facilement dans des vases en tôle et employé directement à la fabrication du savon ou à celle de la pâte de bois ou de paille.

Il me serait impossible de dire si la fabrication de soude par le procédé de Leblanc ne disparaîtra pas de l'industrie, en raison de la concurrence très redoutable que lui fait la soude à l'ammoniaque.

C'est la production économique de la soude caustique qui peut seule la sauver, et je suis persuadé que les fabricants qui ont intérêt à conserver la méthode de Leblanc, doivent prendre en sérieuse considération les observations que je viens de faire connaître.

FABRICATION INDUSTRIELLE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE.

Tout le monde connaît la grande découverte de chimie agricole qui est due à Liebig. C'est lui qui a montré, le premier, que lorsqu'on traite par de l'acide sulfurique des phosphates naturels qui, en raison de leur dureté et de leur compacité, ne sont absorbés par les végétaux qu'avec une extrême lenteur, on les transforme

en phosphates acides, appelés *superphosphates ;* on obtient ainsi des corps phosphatés qui sont assimilés très rapidement par les végétaux et qui produisent en agriculture des effets précieux et rapides.

Les superphosphates occupent aujourd'hui le premier rang parmi les engrais chimiques : l'emploi intelligent des superphosphates augmente dans une proportion considérable la valeur de certains terrains.

En consultant la composition des principaux superphosphates du commerce, on reconnaît que ces sels contiennent 10 à 15 pour 100 d'acide phosphorique.

Je ne dis pas que les autres éléments qui s'y trouvent ne sont pas d'une certaine utilité pour l'agriculture, mais l'acheteur ne les paye pas : le prix des superphosphates dépend donc uniquement de la quantité d'acide phosphorique assimilable qui se trouve dans les superphosphates.

Le fabricant de superphosphates fait payer dans ces sels le transport d'une proportion considérable de poids mort formé principalement de sulfate de chaux : c'est là ce qui explique le prix élevé des superphosphates et qui empêche le développement de notre agriculture.

Ces considérations m'ont fait chercher s'il ne serait pas possible de simplifier la fabrication et la vente des engrais chimiques en les débarrassant en partie du sulfate de chaux que l'on transporte inutilement et que l'agriculteur pourra toujours se procurer sur place s'il le désire.

Je vais décrire le procédé que j'ai trouvé et qui me paraît résoudre complètement cette importante question.

J'ai d'abord préparé économiquement de l'acide phosphorique par les méthodes bien connues des chimistes, et je l'ai associé ensuite, sous une forme transportable, aux éléments qui sont utiles à la végétation.

Pour obtenir l'acide phosphorique industriel, j'ai soumis les phosphates de chaux naturels à l'action de l'acide sulfurique concentré.

Il se forme dans ce cas du sulfate de chaux et de l'acide phosphorique mêlé de phosphate acide de chaux : la partie insoluble est lessivée et la liqueur soumise à l'évaporation donne l'acide phosphorique.

Je me contente d'indiquer ici le principe de la préparation de l'acide phosphorique, en négligeant les détails de l'opération, qui sont souvent assez compliqués.

La préparation avantageuse de l'acide phosphorique dépend du choix des phosphates, qui sont plus ou moins riches et qui contiennent une gangue plus ou moins chargée de quartz, de calcaire, d'oxyde de fer et d'alumine ; elle dépend aussi de la concentration de l'acide, du temps de contact de la poudre avec l'acide sulfurique, de la pulvérisation du phosphate de chaux, de l'intimité du mélange et surtout de la nature des appareils qui sont employés pour séparer d'une manière plus ou moins complète l'acide phosphorique des corps insolubles.

Suivant la nature des phosphates employés, il peut se produire aussi différents accidents pendant l'évaporation de la liqueur phosphorique : le liquide peut, dans certains cas, se prendre en gelée siliceuse pendant l'évaporation, ce qui est toujours un accident très grave, ou former des croûtes insolubles qui contiennent de l'acide phosphorique.

En un mot cette préparation d'acide phosphorique, qui est très simple dans son principe, présente souvent dans son exécution des difficultés assez graves.

Lorsque l'acide phosphorique a été préparé dans de bonnes conditions, il peut rendre alors de grands services dans la fabrication des engrais, comme je l'ai prouvé dans mes recherches.

Cet acide phosphorique étant mélangé à une certaine quantité d'acide sulfurique, peut d'abord servir à la fabrication d'engrais plus riches que ceux qui sont produits par l'action directe de l'acide sulfurique sur la poudre de phosphate de chaux pauvre.

Ainsi, en produisant de l'acide phosphorique au moyen des phosphates pauvres, et en attaquant ensuite ces phosphates pauvres par un mélange d'acide sulfurique et d'acide phosphorique, on arrive à résoudre un problème très important pour la fabrication des engrais, qui est la production d'engrais très riches en faisant usage de phosphates naturels très pauvres.

J'ai pu avec l'acide phosphorique obtenir un résultat plus intéressant encore que celui dont je viens de parler.

EXTRAIT D'ENGRAIS

Les superphosphates riches ne contiennent, comme je l'ai dit, que 10 à 15 pour 100 d'acide phosphorique : dans leur application à l'agriculture on transporte donc inutilement 85 pour 100 d'une substance insoluble dans l'eau que le consommateur ne paye pas.

Voulant introduire un grand perfectionnement dans la fabrication des engrais et réaliser au profit de l'agriculture une économie considérable dans leur fabrication, j'ai pensé à supprimer le poids mort qui existe dans les engrais chimiques et à ne faire voyager que les éléments qui sont utiles aux agriculteurs.

C'est dans ce but que j'ai produit un engrais nouveau que j'ai appelé l'*extrait d'engrais*.

Cet engrais ne contient que de l'acide phosphorique combiné à des sels de potasse, de soude ou d'ammoniaque.

La fabrication de l'extrait d'engrais a donc pour base la production de combinaisons nouvelles dont j'ai fait la découverte.

Ces combinaisons sont produites par l'union de l'acide phosphorique avec les sels de potasse, de soude ou d'ammoniaque.

Il est résulté de mes recherches que les sulfates de potasse ou d'ammoniaque, qui se combinent si facilement avec l'acide sulfurique, pour former des sulfates acides, peuvent s'unir aussi avec l'acide phosphorique pour produire des composés nouveaux que j'ai appelés les phospho-sulfates.

Ces nouveaux sels acides se produisent très facilement et avec dégagement de chaleur, lorsqu'on fait dissoudre dans l'acide phosphorique les sulfates neutres de potasse ou d'ammoniaque ou les chlorures de potassium et d'ammonium.

Le produit ainsi formé ne tarde pas à se solidifier et donne naissance alors à un engrais d'une grande richesse qui peut être facilement pulvérisé et mélangé ensuite sur place à toute espèce de corps solides, tels que le plâtre, le sable, la terre arable, etc.

Les avantages que doit présenter pour l'agriculture la fabrication de ce nouvel engrais seront compris de tout le monde.

En effet, l'extrait d'engrais ne contient pas de produits étrangers, qui causent tant d'embarras dans l'analyse des engrais chimiques. Il se prête facilement à la production de tous les mélanges qui sont utiles aux agriculteurs; il a en outre l'avantage, pour certaines cultures spéciales, de ne pas contenir de chaux, qui est nuisible, comme on le sait, dans la culture du tabac, car il rend les feuilles incombustibles.

En résumé, toutes les expériences que j'ai faites sur la fabrication des engrais, ont eu pour but, comme on le voit, d'abaisser le prix de revient des engrais, en produisant des engrais riches avec des phosphates naturels pauvres et en ne transportant que les substances utiles à l'agriculture.

Nous avons un grand intérêt en France à produire à bas prix des engrais chimiques : c'est en favorisant l'emploi de ces composés, qui doublent souvent la production de la terre, que nous lutterons avec avantage contre les importations étrangères.

Le plus grand service que la chimie puisse rendre à notre pays, est de lui donner le moyen de fabriquer des engrais chimiques à bon marché.

AMÉLIORATIONS INTRODUITES DANS LA PRODUCTION DES FIBRES TEXTILES CONTENUES DANS LES VÉGÉTAUX.

La préparation et la purification des fibres textiles qui se trouvent dans un grand nombre de végétaux, constituent une opération chimique très importante, dans laquelle les alcalis caustiques ou carbonatés jouent un rôle principal.

Elle est basée sur l'élimination d'un certain nombre de corps qui soudent les fibres entre elles, que j'ai étudiés dans mes mémoires sur le squelette des végétaux et auxquels j'ai donné les noms de *pectose*, de *cutose* et de *vasculose*.

J'ai décrit avec détail, dans une autre partie de l'*Encyclopédie*, toutes les propriétés des corps que je viens de nommer, et j'ai fait connaître les méthodes qui permettent de les éliminer facilement.

Je ne reviendrai donc pas ici sur des opérations industrielles dont j'ai donné les principes ailleurs.

Je me contenterai de dire que les travaux sur les fibres textiles que j'ai publiés tantôt seul, tantôt en collaboration avec M. Urbain, sont aujourd'hui utilisés dans l'industrie.

RECHERCHES DE CHIMIE INDUSTRIELLE SUR LE VERRE.

La partie difficile de la fabrication du verre est celle qui porte le nom d'*affinage :* elle a pour but, comme on le sait, de rendre le verre homogène et d'en expulser, autant que possible, les bulles de gaz qui se produisent en abondance au moment de la formation du verre ; ces bulles persistent dans la masse vitreuse, lors même que les réactions chimiques paraissent accomplies.

La nature de ces gaz, qui donnent au verre à glace un défaut connu sous le

nom de *point*, n'a pas été jusqu'à présent déterminée avec exactitude ; on ignore même quelles sont les actions mutuelles qui produisent, à la fin de l'opération, ce dégagement de gaz qui altère d'une manière si fâcheuse la qualité du verre. Il résulte, d'observations que je poursuis depuis longtemps sur la production du verre, que le *point* est dû à l'action des corps réducteurs sur le sulfate de soude qui se trouve en excès dans le verre.

L'action de la silice sur un mélange de sulfate de soude et de charbon peut être représentée par les formules suivantes :

$$SiO^2 + SO^3,NaO + C = SiO^2,NaO + CO + SO^2;$$
$$SiO^2 + SO^3,NaO + C^4 = SiO^2,NaO + 3CO + S;$$

mais on peut expliquer d'une autre façon le phénomène de la vitrification et admettre qu'une partie de la soude du verre provient de la réaction du sulfate de soude sur le sulfure de sodium en présence de la silice.

Aussi, depuis plusieurs années, dans mon Cours de l'École polytechnique, j'ajoute les formules suivantes à celles qui représentent la formation du verre :

$$SO^3,NaO + C^4 = 4CO + SNa,$$
$$SNa + SO^3,NaO + SiO^2 = SiO^2,2NaO + SO^2 + S.$$

Je me suis assuré de la réalité de cette dernière action, en opérant synthétiquement et en produisant du silicate de soude par la calcination d'un mélange de sulfure de sodium, de sulfate de soude et de silice ; j'ai même reconnu, en recueillant les produits volatils, que, dans ce cas, le soufre et l'acide sulfureux se dégagent suivant les proportions exprimées par la formule.

Cette action d'un sulfure sur le sulfate de soude, en présence de la silice, n'est pas particulière aux sulfures alcalins ; elle s'étend à d'autres sulfures et surtout aux sulfures alcalino-terreux. J'ai pu, en effet, fabriquer très facilement du verre, en fondant, dans un creuset, un mélange de sulfate de soude, de silice et de marc de soude : on sait que ce dernier corps est formé principalement par du sulfure de calcium. La réaction suivante s'est produite :

$$SCa + SO^3,NaO + SiO^2 = SiO^2,NaO,CaO + SO^2 + S.$$

Il est à remarquer que le silicate de soude $SiO^2,2NaO$ et le sulfure de sodium SNa, étant des fondants très énergiques, doivent faciliter beaucoup la vitrification.

Dans la fabrication du verre, si un réducteur solide ou gazeux fait passer, à l'état de sulfure, le sulfate qui se trouve en excès dans le verre, la masse de verre *recommence à travailler*, comme le disent les ouvriers : j'explique ce phénomène en disant que le sulfure réagit sur le sulfate et produit des gaz qui restent dans le verre si la coulée se fait à ce moment : c'est ainsi que le verre présente du point.

Pour arriver à un affinage satisfaisant, il faut donc, quand la vitrification est opérée, éviter, autant que possible, l'action des réducteurs sur le sulfate de soude que retient le verre, ou mieux encore détruire cet excès de sulfate de soude sans engendrer de nouveaux gaz dans la matière vitreuse. Telle est, selon moi, la théorie véritable de l'affinage du verre.

Ainsi l'excès de sulfate de soude est utile au verre pendant *sa fonte;* il n'est blanc et fusible qu'à cette condition : des traces de sulfure de sodium le colorent en jaune ; par conséquent la présence du sulfate de soude dans le verre est une garantie de l'absence du sulfure de sodium, puisque ces deux corps se détruisent mutuellement ; mais le sulfate de soude doit disparaître à la fin de l'opération.

Le talent du verrier consiste donc à se servir habilement de l'excès de sulfate de soude pour opérer la vitrification de la silice et à le détruire ensuite au moment de l'affinage, en évitant sa transformation en sulfure, parce qu'alors les gaz se produiraient de nouveau et l'affinage resterait incomplet.

On sait que, dans la fabrication du verre, l'excès de sulfate de soude est détruit par différents moyens, mais surtout par l'emploi des bûchettes.

Au moment où le sulfate de soude est soumis ainsi à l'action d'une matière organique, la formation du sulfure est indiquée par la coloration jaune que prend le verre, mais qui disparaît ensuite par l'action de l'oxygène : le dégagement du soufre est rendu manifeste par la couleur des gaz.

Il est curieux de constater ici une certaine analogie entre l'affinage du verre et celui du cuivre rouge. Dans le premier cas, l'excès de sulfate de soude, qui est l'agent de vitrification, est détruit par des bûchettes.

Dans l'affinage du cuivre, c'est l'oxygène qui est l'agent de purification du métal : l'excès de ce gaz donne naissance à du protoxyde de cuivre qui, en se dissolvant dans le métal, le rend cassant. On termine alors l'affinage du cuivre, comme celui du verre, en faisant usage du bois, qui décompose l'oxyde de cuivre, et restitue au métal toutes les propriétés utiles que l'oxygène lui avait fait perdre.

EMPLOI DU SILICATE DE SOUDE DANS LA FABRICATION DU VERRE.

Le verre se produit, comme on le sait, en chauffant un mélange de sulfate de soude, de charbon, de silice et de carbonate de chaux.

D'après mes recherches, la formation du silicate de soude qui existe dans le verre résulte des deux réactions suivantes :

$$SO^3,NaO + C^4 = 4CO + SNa$$
$$SNa + SO^3,NaO + SiO^2 = SiO^2,2NaO + SO^2 + S.$$

J'ai toujours pensé que, dans la production de certains verres, c'était une véritable barbarie que d'employer le même appareil, tel que le creuset, pour opérer la réaction chimique qui forme le verre, et pour le fondre et l'affiner.

Il résulte en effet de cette pratique un certain nombre d'inconvénients que tous les fabricants connaissent.

Lorsqu'il s'agit en effet de produire, dans des creusets, le verre qui doit servir à la fabrication des glaces, on opère de la façon suivante :

1° On remplit le creuset avec *la composition*, c'est-à-dire avec le mélange qui doit produire le verre et qui se compose de sable, de sulfate de soude, de charbon, de carbonate de chaux et de verre brisé.

2° Il se produit alors la réaction que j'ai décrite précédemment et la masse entre ensuite en fusion.

3° Cette opération est reproduite une seconde fois, puis une troisième fois : le creuset se trouve alors rempli par la substance vitreuse fondue, mais qui ne représente pas encore du verre affiné.

C'est en maintenant le creuset pendant deux ou trois heures au rouge vif, que l'action chimique se complète, que le verre s'affine en laissant dégager les dernières bulles de gaz, et qu'on peut alors le couler.

Les inconvénients de cette opération ainsi pratiquée se comprennent facilement : les trois substances vitreuses qui se sont produites successivement dans le creuset et qui doivent produire une masse homogène, restent au feu pendant des temps différents : ensuite la réaction chimique dégage des gaz abondants qui déterminent un boursouflement considérable et font répandre dans le four du verre qui détériore le four : il n'est donc pas rationnel de produire dans le même creuset deux opérations différentes, telles que la vitrification des matières, qui est une opération toute chimique, et l'affinage du verre, qui a pour but de laisser dégager les gaz en maintenant le brun vitreux dans une tranquillité absolue.

En outre, j'ai prouvé que, pendant la réaction chimique, le mélange qui doit produire le verre dégage des quantités considérables de soufre, d'acide sulfureux et souvent même d'acide sulfurique.

Au lieu de laisser perdre dans l'air ces corps gazeux ou volatils, qui nuisent à la végétation, ne serait-il pas mieux de les recueillir en fabriquant d'abord et dans un four spécial du silicate de soude, et de produire ensuite le verre en faisant fondre le silicate de soude avec de la chaux?

Ce silicate de soude pourrait être fabriqué économiquement par différentes méthode : soit en décomposant le sel marin par la silice et la vapeur d'eau,

$$SiO^2 + ClNa + HO = SiO^2,NaO + HCl,$$

soit en chauffant le sulfure de sodium avec le sulfate de soude et la silice,

$$SNa + SO^3,NaO + SiO^2 = SiO^2,2NaO + SO^2 + S.$$

J'ai fait ces expériences sur une échelle industrielle, et j'ai reconnu que, par cette méthode, le phénomène de la vitrification se trouvait notablement simplifié.

RECHERCHES SUR L'IRISATION DU VERRE.

J'ai poursuivi pendant plusieurs années, dans le laboratoire et dans les usines, en collaboration avec M. Clémandot, une série de recherches sur les propriétés du verre : nous avons pensé qu'en associant ainsi les ressources de la chimie à celles de l'industrie, il nous serait possible de résoudre quelques-uns des problèmes, si nombreux et si intéressants, que présente l'étude des substances vitreuses.

Déjà, dans un Mémoire précédent, sur l'aventurine de Venise, nous avons démontré qu'on pouvait obtenir un verre comparable à celui qui se fabrique en Italie, lorsqu'on fait réagir, à une température convenable, dans une masse vitreuse, du silicate de protoxyde de fer sur du silicate de cuivre : dans ce cas, le silicate de fer passe au maximum en opérant la réduction du silicate de cuivre et en produisant, dans le verre, ces cristaux métalliques et brillants qui caractérisent l'aventurine.

Aujourd'hui, c'est une autre question que nous avons abordée.

Tout le monde sait que le verre, soumis à des influences qui opèrent lentement sa décomposition, se recouvre de lames minces qui produisent des phénomènes d'irisation très remarquables.

Cette altération du verre peut être constatée, soit sur les verres qui ont séjourné dans l'eau ou dans la terre humide, soit sur les vitres des écuries exposées aux émanations ammoniacales, et principalement sur les objets en verre que l'on retrouve dans les anciennes sépultures. M. Stanislas Meunier nous a montré un verre qui s'était irisé sous l'influence des vapeurs acides que dégagent certaines cendres volcaniques.

Nous avons voulu reproduire, d'une manière régulière, cette *irisation du verre qui lui donne l'aspect de la nacre*, et surtout la rendre adhérente au verre.

Après des essais nombreux, nous sommes arrivés à résoudre le problème de la manière la plus complète, comme le démontrent les échantillons que nous mettons sous les yeux de l'Académie.

Notre procédé, qui était d'abord assez compliqué, est devenu aujourd'hui très simple et consiste à soumettre le verre, sous l'influence de la chaleur et de la pression, à l'action de l'eau contenant 15 pour 100 environ d'acide chlorhydrique.

Nous avons reconnu que plusieurs espèces de verre conviennent à cette opération, mais que d'autres ne s'y prêtent pas et que la composition chimique du verre, les conditions du recuit et de la trempe, exercent de l'influence sur le phénomène.

Nous ferons connaître les conditions de réussite certaine de l'irisation du verre dans une autre Communication, celle-ci n'étant en quelque sorte qu'une prise de date.

Nous donnerons également la composition des lames minces qui produisent l'irisation, en décrivant d'autres altérations que différents agents chimiques, tels que les chlorures et les phosphates, font éprouver au verre, sous la double influence de la chaleur et de la pression.

Nos études sur l'irisation du verre ne nous paraissent pas seulement intéressantes au point de vue de la production d'une substance vitreuse présentant l'aspect de la nacre, mais nous pensons qu'elles peuvent aussi devenir utiles à la fabrication du verre.

En effet, si dans nos expériences nous recherchons des *verres irisables*, il ne faut pas oublier que, dans la fabrication ordinaire du verre, la facilité avec laquelle un verre peut s'iriser devient un défaut véritable.

Ainsi le verre à bouteille, destiné à contenir un liquide acide, comme le vin, ne doit pas s'iriser par l'action des acides; dans ce cas, il déterminerait rapidement l'altération du liquide organique.

En soumettant, comme dans nos essais sur l'irisation, les différents verres à l'action de l'acide chlorhydrique étendu agissant sous l'influence de la chaleur et de la pression, les fabricants pourront donc reconnaître la qualité du verre qu'ils produisent.

L'irisation devient alors une sorte de réactif donnant des indications utiles sur la résistance du verre à l'action des agents qui peuvent le décomposer.

Cette considération toute scientifique, applicable à la fabrication des verres

d'optique et à celle des lentilles employées dans les instruments astronomiques, nous a paru donner quelque intérêt à ces recherches.

SUR LA PRODUCTION ARTIFICIELLE DU CORINDON, DU RUBIS ET DE DIFFÉRENTS SILICATES CRISTALLISES.

EN COLLABORATION AVEC M. FEIL.

La minéralogie synthétique, c'est-à-dire la production artificielle des minéraux, présente, au point de vue de la science, un intérêt que tout le monde comprend, car elle jette le plus grand jour sur le mode de formation des substances minérales et permet de résoudre, relativement à leur composition, certaines questions que l'analyse chimique laisse souvent indécises.

En effet, le minéral qui paraît le plus pur contient presque toujours, à l'état d'interposition, des corps étrangers qui se trouvaient dans le milieu qui l'a formé : l'analyse est alors impuissante pour déterminer la composition réelle du minéral, tandis qu'une reproduction synthétique permet de distinguer les éléments constitutifs de ceux qui ne sont qu'accidentels.

Un grand nombre de minéraux ont été produits artificiellement par la voie sèche, par la voie humide et par les méthodes si ingénieuses de M. Becquerel ; les reproductions synthétiques prennent chaque jour une extension nouvelle, comme le prouvent les découvertes récentes de M. Hautefeuille.

Le corindon est peut-être le minéral qui a le plus exercé la sagacité des chimistes.

Tous les savants connaissent les beaux travaux qui ont été publiés sur les différents modes de cristallisation de l'alumine, par Ebelmen, de Senarmont, et ensuite par MM. H. Sainte-Claire Deville et Caron, par M. Gaudin et par M. Debray[1].

Nous avons pensé que, même après ces recherches remarquables, il nous serait encore permis d'intéresser l'Académie, en lui faisant connaître les procédés que nous employons pour produire de l'alumine différemment colorée et cristallisée, c'est-à-dire du rubis et du saphir, en masses suffisantes pour être employées dans l'horlogerie et pour se prêter à la taille des lapidaires.

Les méthodes que nous allons décrire pourront probablement s'appliquer à la production artificielle d'autres minéraux ; sous ce rapport elles nous paraissent présenter un véritable intérêt scientifique.

Voulant nous rapprocher autant que possible des conditions naturelles qui ont déterminé probablement la formation du corindon, du rubis et du saphir, nous avons emprunté à l'industrie ses appareils calorifiques les plus énergiques, qui permettent de produire une température élevée, de la prolonger pendant longtemps et d'opérer sur des masses considérables ; en effet, nous avons agi souvent sur

1. On sait qu'en traitant à chaud le phosphate d'alumine et la chaux par l'acide chlorhydrique, M. Debray a obtenu à la fois l'apatite et l'alumine cristallisée.

20 ou 30 kilogrammes de matières que nous chauffions, sans interruption, pendant vingt jours.

C'est dans le four de l'usine Feil que nous avons disposé les expériences qui exigeaient la plus haute température. Lorsque nos essais demandaient une calcination prolongée, nous avions recours à un four à glaces que la Compagnie de Saint-Gobain a bien voulu mettre généreusement à notre disposition. Dans ce cas nos essais étaient dirigés par un chimiste très distingué, M. Henrivaux, qui, par sa surveillance intelligente, en assurait le succès; nous sommes heureux de lui adresser ici tous nos remercîments.

La méthode qui nous a permis de produire la plus grande quantité d'alumine cristallisée est la suivante :

Nous commençons par former un aluminate fusible et nous le chauffons ensuite au rouge vif avec une substance siliceuse; dans ce cas l'alumine se trouve dégagée lentement de sa combinaison saline en présence d'un fondant et cristallise,

Nous attribuons la cristallisation de l'alumine à différentes causes : soit à la volatilisation de la base qui est unie à l'alumine, soit à la réduction de cette base par les gaz du fourneau, soit à la formation d'un silicate fusible qui, par la combinaison de la silice avec la base, isole l'alumine, soit enfin à un phénomène de liquidation qui produit un silicate très fusible et de l'alumine peu fusible : tous ces cas se sont présentés dans nos essais; mais le déplacement de l'alumine par la silice nous paraît être le procédé le plus sûr pour opérer la cristallisation de l'alumine.

Plusieurs aluminates fusibles se prêtent à ces différents genres de décomposition ; celui qui, jusqu'à présent, nous a donné les résultats les plus nets est l'aluminate de plomb.

Lorsqu'on place dans un creuset de terre réfractaire un mélange de poids égaux d'alumine et de minium, et qu'on le calcine au rouge vif pendant un temps suffisant, on trouve dans le creuset, après son refroidissement, deux couches différentes; l'une est vitreuse et formée principalement de silicate de plomb, l'autre est cristalline, elle présente souvent des géodes remplies de beaux cristaux d'alumine.

Dans cette opération les parois du creuset agissent par la silice qu'elles contiennent; elles sont toujours amincies et souvent percées par l'action de l'oxyde de plomb : aussi, pour éviter la perte du produit, nous opérons ordinairement dans un double creuset.

L'expérience que nous venons de décrire donne des cristaux blancs de corindon : lorsque nous voulons obtenir des cristaux qui présentent la couleur rose du rubis, nous ajoutons au mélange d'alumine et de minium 2 à 3 pour 100 de bichromate de potasse.

Nous produisons la coloration bleue du saphir en employant une petite quantité d'oxyde de cobalt mélangé à une trace de bichromate de potasse.

Les cristaux de rubis ainsi obtenus sont ordinairement recouverts de silicate de plomb que nous enlevons de différentes façons, soit par l'action de l'oxyde de plomb fondu, soit par l'acide fluorhydrique, soit par la potasse en fusion, soit par une calcination prolongée dans l'hydrogène, et ensuite par l'action des alcalis et des acides; mais, dans certains cas, nous trouvons dans les géodes des cristaux qui sont presque purs et qui présentent alors tous les caractères des corindons et

des rubis naturels; ils en ont la composition, l'éclat adamantin, la dureté, la densité et la forme cristalline.

« Nos rubis, en effet, rayent le quartz et la topaze; leur densité est de 4,0 à 4,1 : ils perdent, comme les rubis naturels, leur coloration rose lorsqu'ils sont fortement chauffés et la reprennent par le refroidissement : soumis à des lapidaires, ils ont été trouvés aussi durs que les rubis naturels et souvent même plus durs : ils usent très rapidement les meilleures meules d'acier trempé. M. Jannettaz a bien voulu soumettre nos rubis à des observations cristallographiques; au microscope d'Amici, nos rubis, qui ont la forme de prismes hexagonaux, offrent dans leur intérieur une croix noire et des anneaux colorés sur les bords.

Les cristaux que nous montrons à l'Académie, et que nous avons fait tailler, n'ont pas encore l'éclat qu'exige le commerce, parce qu'ils ne présentaient pas au lapidaire des faces favorables au clivage et à la taille : mais voici des masses cristallines qui pèsent plusieurs kilogrammes, et dans lesquelles nous trouverons sans doute des cristaux pouvant être taillés facilement.

Nous décrirons actuellement la méthode qui nous a permis de produire les beaux échantillons de silicates cristallisés que nous mettons sous les yeux de l'Académie; les expériences que nous allons décrire se lient aux précédentes, car elles nous ont donné souvent des cristaux de corindon à côté des silicates cristallisés.

C'est au moyen des fluorures que nous avons produit les corps cristallisés, dont il nous reste à parler : en exécutant ces recherches, nous avons eu l'occasion d'apprécier toute la justesse des observations de M. Daubrée qui, le premier, a démontré le rôle important que le fluor a joué, comme minéralisateur, dans la formation des gîtes minéraux et des silicates; ces vues se trouvent confirmées de nouveau par nos expériences.

Nous avons reconnu, en nous laissant guider par les travaux classiques de M. Henri Sainte-Claire Deville, que de tous les minéralisateurs le plus actif est peut-être le fluorure d'aluminium. Soumettant à une température rouge, pendant plusieurs heures, un mélange à poids égaux de silice et de fluorure d'aluminium, nous avons constaté que, par la réaction mutuelle des deux corps, il se dégage du fluorure de silicium et l'on obtient un corps cristallisé qui nous paraît être du *dysthène*, c'est-à-dire du silicate d'alumine.

D'après les déterminations de M. Jannettaz, ce corps se présente en cristaux aciculaires biréfringents, qui éteignent la lumière obliquement par rapport à leurs arêtes; ils appartiennent sans doute à l'un des systèmes obliques; au prisme oblique à base rhombe ou au prisme doublement oblique. Ces cristaux nous ont offert la composition suivante :

Silice.	47,65
Alumine	51,85
Perte.	0,50

Cette composition se rapproche de celle du dysthène naturel[1].

1. Les cristaux que nous avons obtenus sont d'une production très facile, mais ils ne sont pas volumineux; ils pourraient donc appartenir à ces variétés fibreuses de dysthène décrites sous les noms de *Fribolite*, *Bucholzite*, *Bamlite*, *Sillimanite*.

L'action du fluorure d'aluminium sur l'acide borique nous a donné un borate d'alumine cristallisé, qui correspond au dysthène.

Nous exécutons en ce moment une série d'essais, dans lesquels le fluorure d'aluminium agira sur d'autres acides minéraux.

Le fait important de la volatilité du fluorure d'aluminium, découvert par Henri Sainte-Claire Deville, nous a permis d'expliquer facilement les expériences dont il nous reste à parler.

Lorsqu'on chauffe, à une température très élevée et pendant longtemps, un mélange à poids égaux d'alumine et de fluorure de baryum, dans lequel on a introduit deux ou trois centièmes de bichromate de potasse, on obtient une masse cristallisée, dont l'étude présente le plus grand intérêt.

Si la calcination a été opérée dans un creuset recouvert d'un autre qui sert en quelque sorte de condensateur, on trouve dans les creusets deux sortes de cristaux : les uns, qui semblent s'être volatilisés, sont de longs prismes incolores, qui ont souvent plusieurs centimètres de longueur et qui présentent l'aspect des fleurs argentines d'antimoine; les autres sont des cristaux de rubis, remarquables par la régularité de leurs formes et leur belle coloration rose.

Les longs cristaux prismatiques et incolores sont formés par un silicate double de baryte et d'alumine, qui présente cette composition :

Silice	34,32
Baryte	35,04
Alumine	30,57

Dans nos essais, ce silicate double est venu souvent cristalliser en prismes clinorhombiques assez courts, durs et transparents, qui ont la même composition que les longues aiguilles prismatiques et creuses, comme M. Terreil l'a reconnu.

M. Jannettaz a constaté que les longs prismes sont constitués souvent par quatre lames à faces parallèles formant les faces d'un prisme creux; ces lames sont minces, elles éteignent la lumière sous le microscope, ou plutôt elles laissent persister l'obscurité entre deux nicols, parallèlement à leurs intersections mutuelles; le plan des axes optiques est parallèle à ces intersections, elles se coupent sous des angles de 60°42′ et 119°18′.

Il s'est donc produit, dans cette réaction curieuse, du corindon et un silicate double cristallisé; ces deux substances cristallines résultent des transformations suivantes :

Dans la calcination du mélange d'alumine et de fluorure de baryum, il s'est formé évidemment du fluorure d'aluminium et de la baryte.

Le fluorure d'aluminium, une fois produit, a dû agir de deux façons différentes.

Décomposé par les gaz du foyer, il a formé de l'acide fluorhydrique et du corindon qui a cristallisé sous l'influence des vapeurs.

Agissant en outre sur la silice du creuset, il a donné naissance à du silicate d'alumine qui, en s'unissant à la baryte, a produit les beaux cristaux de silicate double d'alumine et de baryte que nous présentons à l'Académie.

Telle est, selon nous, la théorie de la réaction.

Qu'il nous soit permis actuellement d'insister ici sur les conditions qui ont déterminé la cristallisation des deux corps, celle du corindon et du silicate double.

En jetant les yeux sur les échantillons que nous montrons ici, et qui présentent des cristaux si nets, on est frappé de la place qu'ils occupent dans les creusets; ils semblent s'être volatilisés, et cependant, en les exposant aux températures les plus élevées de nos foyers, nous avons reconnu qu'ils sont absolument fixes.

C'est que les fluorures ne sont pas seulement des minéralisateurs puissants, ce sont aussi des composés qui donnent, comme on le disait autrefois, des ailes aux corps les plus fixes. Ne se rappelle-t-on pas, en effet, cette formation si remarquable du feldspath orthose produit artificiellement et trouvé dans la partie supérieure d'un fourneau à cuivre du Mansfeld? L'emploi du fluorure de calcium dans le lit de fusion du fourneau qui a produit ce feldspath permet de croire que le fluor est intervenu, dans ce cas, comme agent de transport.

C'est ce fait qui s'est présenté évidemment dans nos expériences, comme dans celles qui ont été exécutées si souvent par M. H. Sainte-Claire Deville; les agents de transport et de cristallisation du corindon et du silicate double sont également les composés fluorés que nous avons employés.

Il était à présumer que cette action du fluorure de baryum sur l'alumine, en présence de la silice, qui forme un silicate double cristallisé, rentrerait dans un phénomène général se rapportant à la décomposition des fluorures par différentes bases.

C'est en effet ce que nous avons constaté; dans une autre Communication nous décrirons des silicates doubles cristallisés qui se produisent dans les mêmes conditions que le silicate double d'alumine et de baryte : nous donnerons alors les formules générales de ces composés.

Tel est le résumé de nos recherches : il est probable que nos expériences, qui donnent, en masses considérables, des corps dont la dureté est comparable à celle du rubis naturel, seront utilisées d'un moment à l'autre par l'horlogerie et même par la joaillerie.

Nous dirons en terminant que, dans ce travail, le but que nous poursuivons est exclusivement scientifique; nous mettons, par conséquent, dans le domaine public les faits que nous avons découverts, et nous serons très heureux d'apprendre qu'ils ont été appliqués utilement à l'industrie. »

PRODUCTION ARTIFICIELLE DE L'AVENTURINE DE VENISE.

EN COLLABORATION AVEC M. CLÉMANDOT.

Pendant longtemps la production de l'aventurine de Venise est restée absolument inconnue : on ignorait par quels procédés les Vénitiens arrivaient à produire dans l'intérieur d'une masse de verre ces petits cristaux si brillants qui présentent souvent l'éclat de l'or.

En réunissant les efforts du chimiste et du verrier, nous sommes arrivés à démontrer qu'on peut produire l'aventurine en faisant agir sur un verre qui contient du silicate de cuivre un corps réducteur tel que le silicate de protoxyde de fer, ou même un métal qui déplace le cuivre.

Ce principe étant une fois trouvé, des fabricants habiles, mais principalement M. Monot de Pantin, sont arrivés à produire régulièrement de l'aventurine qui peut rivaliser avec celle de Venise.

Tel est le résumé de mes recherches de chimie appliquée à l'industrie.

Je sais qu'il existe une distance considérable entre la découverte faite dans le laboratoire et son application à l'industrie, et que le fabricant vient bien souvent détruire les illusions du chimiste.

Cependant le savant doit continuer son œuvre ; s'il ne tire aucun profit de ses découvertes industrielles, il a ouvert des voies nouvelles que d'autres sauront exploiter mieux que lui.

CHLORURE DE CHAUX

Par M. J. KOLB

Docteur ès sciences
Administrateur de la Société des Manufactures de produits chimiques du Nord.

CHLORE

HISTORIQUE.

Le chlore a été découvert par Scheele en 1774. Il porta d'abord le nom d'acide muriatique déphlogistiqué, les savants qui s'en occupèrent les premiers, ayant admis que l'acide muriatique employé à sa préparation perdait son phlogistique en réagissant sur le bioxyde de manganèse. Plus tard, nous lui voyons prendre, d'après Lavoisier et Berthollet, le nom d'acide muriatique oxygéné, ceux-ci admettant que dans la réaction l'acide chlorhydrique est oxygéné par l'oxygène du bioxyde de manganèse. Ce n'est qu'en 1811 qu'on reconnut en ce gaz un corps simple, à la suite des recherches de Davy, Gay-Lussac et Thenard, et il reçut alors le nom de chlore (de χλωρός, jaune verdâtre).

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Le chlore est en effet un gaz jaune verdâtre, d'une odeur suffocante et d'une densité de 2,44. Un litre de ce gaz pèse, dans les conditions normales de température et de pression, 3gr,175. Si on le comprime de façon à réduire 5 fois son volume à la température ordinaire, il se liquéfie et on obtient un liquide jaune-vert ayant 1,33 de densité. On arrive au même résultat à la pression ordinaire par un froid de 40°.

On n'a encore jamais pu solidifier le chlore.

Il est soluble dans l'eau; à 0°, 1 litre d'eau dissout 1 litre 44 de chlore. A 8°, son maximum de solubilité, 1 litre d'eau dissout jusqu'à 3 litres de chlore. L'eau de chlore doit être conservée à l'abri de la lumière, qui donnerait lieu à une formation d'acide chlorhydrique et d'oxygène libre. Cette dissolution, refroidie à 0°, laisse déposer des cristaux qui ont pour formule $Cl + 10HO$ et qui contiennent 28,3

pour 100 de chlore. Cet hydrate de chlore se présente sous la forme d'octaèdres rhombiques dont la densité est 1,2.

Respiré en quantité même assez faible, le chlore produit une toux très douloureuse et peut amener des crachements de sang si l'inhalation a été quelque peu forte. Comme remède, on conseille de boire du lait, mais il est préférable de faire respirer des vapeurs d'alcool ou d'éther. On a également proposé l'aniline comme antidote.

Le chlore se combine directement avec l'hydrogène, et la réaction développe beaucoup de chaleur. A la lumière solaire, la combinaison est tellement instantanée que le flacon vole en éclats. Cette affinité du chlore pour l'hydrogène ne se borne pas à l'hydrogène à l'état libre. Un mélange de vapeur d'eau et de chlore, en passant à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, produit également de l'acide chlorhydrique avec dégagement d'oxygène. HS se décompose également sous l'influence du chlore en produisant de l'acide chlorhydrique et mettant le soufre en liberté; aussi le chlore s'emploie-t-il fréquemment pour détruire l'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate d'ammoniaque qui se produisent dans les fosses d'aisances.

Le soufre, le phosphore, l'arsenic et le sélénium peuvent aussi fixer directement le chlore et y brûler avec production de lumière et de chaleur.

L'oxygène ne se combine pas directement avec le chlore, et les composés oxygénés obtenus par voie détournée n'ont jamais que peu de stabilité. Ils se décomposent rapidement sous l'influence de la chaleur, et la facilité avec laquelle ils se détruisent en fait des oxydants de très grande énergie. Les plus importantes de ces combinaisons sont les acides hypochloreux, chloreux, chlorique et perchlorique. Parmi les sels que forment ces acides, il faut remarquer les chlorates et les hypochlorites ou chlorures décolorants.

L'action décolorante du chlore, tout à fait identique à celle de l'ozone, est due à l'affinité du chlore pour l'hydrogène. En se combinant au chlore, l'hydrogène abandonne sous forme d'ozone ou d'eau oxygénée, l'oxygène avec lequel il était combiné: il est probable que la décoloration est due non pas au chlore, mais à l'oxygène qu'il a mis en liberté à un état particulier.

Il en est de même de beaucoup de substances organiques, et c'est ce qui motive l'emploi du chlore comme désinfectant et assainissant, par suite de la destruction des matières putrides, germes organiques et miasmes morbides en temps d'épidémie et dans les salles d'hôpitaux.

PRÉPARATION.

Dans les laboratoires, le chlore se prépare encore aujourd'hui par l'ancien procédé de Scheele. On met dans un ballon de verre le peroxyde de manganèse pulvérisé ou plutôt réduit en petits fragments, et l'on verse dessus de l'acide chlorhydrique en aidant la réaction par une chaleur ménagée. On a formation de chlore, chlorure de manganèse et eau :

$$MnO^2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl,$$

et on recueille le gaz sur une cuve à eau salée qui en dissout très peu. Au lieu

de cette méthode, on peut aussi opérer par le procédé Berthollet ; on fait un mélange de bioxyde de manganèse, de sel marin et d'acide sulfurique étendu de son poids d'eau. L'acide sulfurique réagissant sur le chlorure de sodium produit du sulfate de soude et de l'acide chlorhydrique qui se porte sur le manganèse, et il y a dégagement de chlore. Le chlorure de manganèse formé est attaqué à son tour par l'acide sulfurique, donne du sulfate de manganèse et de l'acide chlorhydrique qui agit sur une nouvelle quantité de bioxyde et permet d'obtenir ainsi tout le chlore de l'acide chlorhydrique employé, tandis que le procédé de Scheele n'en donne que la moitié : la réaction totale sera donc représentée par :

$$MnO^2 + NaCl + 2SO^3,{}^3HO = MnO,SO^3 + NaO,SO^3 + 2HO + Cl.$$

Ce procédé est moins employé que le premier, à cause du peu de valeur de l'acide chlorhydrique.

PRÉPARATION INDUSTRIELLE. — ANCIEN PROCÉDÉ.

La préparation du chlore par le bioxyde de manganèse et l'acide chlorhydrique a été longtemps la seule employée en grand, d'une manière courante.

L'opération se faisait dans deux espèces différentes d'appareils : en France, le plus souvent on employait des bonbonnes en poterie, tandis qu'en Angleterre on préférait se servir de récipients en pierre inattaquable par les acides. Dans le premier cas, les bonbonnes les plus répandues étaient faites à la Chapelle-aux-Pots près Beauvais. Elles avaient une capacité de 180 litres environ et présentaient plusieurs ouvertures. La plus grande, située au milieu et pouvant se fermer au moyen d'un couvercle en poterie, permettait d'y introduire un grand cylindre légèrement conique et percé d'un grand nombre de trous, dans lequel on mettait la charge de manganèse natif nécessaire à l'opération. L'une des tubulures latérales servait au dégagement du chlore, l'autre à l'introduction de l'acide et au siphonnage du chlorure de manganèse, résidu de l'opération.

La charge d'une bonbonne était d'environ 145ᵏ acide muriatique à 22° et 50ᵏ de manganèse en pierres. Cette dernière quantité variait du reste avec la richesse du produit, qui pouvait aller de 65 à 80 pour 100 MnO^2. On mettait du reste toujours assez de manganèse pour qu'il y en eût en excès et que tout HCl fût décomposé en Cl et MnCl.

Pour faciliter la réaction, il fallait chauffer légèrement, mais rarement au delà de 100°, aussi employait-on le plus souvent le chauffage au bain-marie par barbotage de vapeur. Pour cela, on disposait 8 ou 10 bonbonnes dans de grands bacs en plomb et à peu près remplis d'eau dans laquelle arrivait le tuyau de vapeur permettant de chauffer graduellement.

Les tuyaux de dégagement du chlore des 10 touries se réunissaient tous dans un barillet en plomb dans lequel on mettait de la chaux, ou mieux encore du manganèse. Ce dernier dégageait du chlore si, par suite d'un excès de chaleur, il y avait de l'acide chlorhydrique entraîné. De là, le chlore se rendait aux appareils d'absorption, soit pour le chlore sec, soit pour le chlore liquide.

Ce mode de chauffage au bain-marie présentait un inconvénient, car pour

recharger les ballons, il fallait vider le bac et jeter l'eau chaude. Donc, perte d'un grand nombre de calories. Dans certaines usines, on chauffe simplement à la vapeur directe, mais si elle vient en trop grande abondance dès le début, il en résulte des ruptures de ballons et par conséquent des pertes d'acide chlorhydrique.

Lorsqu'une opération est terminée, on enlève le cylindre et on lave à grande eau le manganèse non attaqué; puis on remet les morceaux qui sont encore bons avec la charge pour l'opération suivante. Ces appareils exigent beaucoup de main-d'œuvre, mais donnent un bon rendement. Ainsi, la perte d'acide chlorhydrique non utilisé n'est que de 5 pour 100 (10 au maximum), tandis que dans les appareils que nous allons examiner maintenant, elle peut aller à 30 et même 50 pour 100.

En Angleterre, où l'acide muriatique est un véritable résidu encombrant, cette énorme perte n'a pas empêché les appareils en pierre de se répandre beaucoup, d'autant plus qu'au point de vue du volume et de la main-d'œuvre, ils présentent de grands avantages sur le système des ballons. On a donné à ces appareils des dispositions très variées. La plus commode se compose de six grandes dalles en pierre siliceuse assemblées très soigneusement avec des boudins en caoutchouc maintenus dans de petites rigoles creusées dans la pierre et fortement écrasés dans e joint au moyen d'armatures extérieures solidement boulonnées. On forme ainsi une caisse rectangulaire pouvant contenir plusieurs mètres cubes de liquide suivant les cas. A l'intérieur et à $0^{m},20^{c}$ du fond se trouve disposé un faux fond incliné, formé de grandes dalles de faible largeur et rapprochées les unes des autres sans arriver au contact. On place sur ce grillage le manganèse, qui se trouve ainsi baigné partout d'acide. Le couvercle supérieur ainsi que le faux fond sont traversés tous deux par une colonne en pierre creusée du haut en bas, qui sert à amener la vapeur de barbotage jusqu'au-dessous du faux fond. Cette colonne est reliée avec un tuyau de vapeur ordinaire en plomb au moyen de rondelles de caoutchouc et de vis de pression. Un trou d'homme permet l'introduction du manganèse et les nettoyages. On a de plus 2 tuyaux assemblés avec le couvercle par joints hydrauliques; l'un amène l'acide muriatique pour la réaction et l'autre laisse dégager le chlore qui s'est formé. Enfin, au-dessous du faux fond, se trouve ménagé un large tuyau de vidange pour évacuer le résidu liquide du chlorure de manganèse. Cette ouverture pendant l'opération n'est souvent bouchée que par un simple bouchon en bois, mais comme le joint est rarement étanche, il est préférable d'employer un robinet de grès de 80 millimètres environ ou une poterie avec large caoutchouc fermé par une pince. Dans ces appareils on introduit environ 8 fois plus de manganèse qu'il n'en faut, par suite, on peut faire 8 décompositions de HCl sans ouvrir l'appareil. Le chauffage par barbotage direct dans la masse est très commode et la chaleur y est très bien utilisée, mais il a l'inconvénient de diluer HCl. A mesure que l'opération avance, HCl s'affaiblit de plus en plus à la fois par la décomposition et par la condensation de la vapeur de chauffage; et il arrive un moment où l'on ne peut plus attaquer le manganèse à l'état de pierre. De là les fortes pertes signalées plus haut. La chaleur ne doit jamais dépasser 90° et encore ne doit-elle atteindre cette température qu'à la fin seulement de l'opération, sinon le chlore, en se dégageant, entraînerait avec lui une trop grande quantité de vapeur d'eau et d'acidechlorhydrique. Pour la même raison, on ne doit pas chauffer tous les vases d'une batterie en même temps. En sortant des appareils, les gaz doivent pouvoir

se refroidir complètement dans de longues conduites de poterie ou de plomb avant d'arriver aux chambres d'absorption, car on s'exposerait sans cela à ne faire que du chlorure à fort bas titre, ou même à décomposer le chlorure sec déjà produit.

NOUVEAUX PROCÉDÉS.

Quel que soit le système de vase à chlore employé, on sait que le manganèse, une fois transformé à l'état de chlorure, constitue un résidu presque sans valeur et toujours encombrant. Dans ces derniers temps surtout, le prix du manganèse s'étant notablement élevé, on a beaucoup cherché à s'en passer ou tout au moins à le régénérer de façon à le faire servir un grand nombre de fois. Nous allons décrire avec quelques détails les principaux procédés qui atteignent ce but, les seuls, du reste, employés maintenant dans la grande industrie.

PROCÉDÉ WELDON A LA CHAUX.

C'est en 1868 que M. Walter Weldon, alors journaliste et qui ne s'était pas encore occupé de la fabrication des produits chimiques, eut l'idée de la régénération des résidus de manganèse, en traitant par un courant d'air le protoxyde de manganèse précipité du chlorure au moyen d'un lait de chaux, selon la formule

$$2\,MnCl + 2\,CaO + O^{air} = 2\,CaCl + MnO,MnO^2.$$

Il se mit donc à rechercher quelles étaient les conditions dans lesquelles il fallait se placer tant au point de vue de la température que de la masse pour arriver au meilleur résultat possible.

On savait déjà qu'en oxydant par l'air du MnO précipité, on arrivait à le transformer presque tout entier en Mn^2O^3, mais cet oxyde n'était pas assez riche en oxygène comparativement au MnO^2 naturel dont on se servait depuis la découverte du chlore pour décomposer l'acide muriatique.

Weldon admettait avec presque tous les chimistes que Mn^2O^3 n'était qu'une combinaison de protoxyde et de bioxyde

$$Mn^2O^3 = MnO + MnO^2 = MnO,MnO^2,$$

c'est-à-dire un manganite de manganèse. Eut-il de prime abord l'idée que l'acide manganeux MnO^2 pouvait aussi bien former des manganites avec la chaux qui est soluble, qu'avec le protoxyde de manganèse qui l'est fort peu; ou bien les phénomènes qu'il rencontra dans ses essais l'amenèrent-ils à cette conclusion ; c'est ce que nous ne saurions dire; mais lorsque le procédé fut publié, il était essentiellement basé sur une oxydation rapide du MnO obtenue sous la triple influence de la chaleur, d'un courant d'air et d'un excès de chaux. Pour l'expliquer, Weldon s'ap-

puyait sur l'existence du manganite de chaux CaO,MnO^2 et de bimanganite $CaO,2MnO^2$, combinaisons dont il n'avait pas été parlé avant cette époque.

MARCHE DU PROCÉDÉ.

Voici en quelques mots la marche du procédé Weldon. Le chlorure de manganès à régénérer, après avoir été neutralisé par de la craie pour enlever l'acide chlorhydrique et le fer qu'il renferme, est pompé dans un grand cylindre vertical appelé oxydeur, puis chauffé à 50° et additionné d'une quantité de lait de chaux égale à 1 fois 1/2 environ celle nécessaire pour précipiter le protoxyde de manganèse. On insuffle alors dans le mélange un courant d'air forcé qui transforme, en grande partie, le protoxyde MnO en MnO^2.

Après 6 à 7 heures d'insufflation environ, ce résultat étant obtenu, on coule la masse dans des bacs où le bioxyde se dépose peu à peu, se séparant du chlorure de calcium qui est décanté et jeté. C'est le dépôt boueux épais du fond des bacs qui est conduit aux appareils de dégagement, au lieu et place du manganèse natif employé anciennement. Le chlorure de manganèse qui reste comme résidu repasse ensuite de nouveau par les mêmes phases de régénération.

THÉORIE DU PROCEDÉ.

Après cette exposition rapide, voyons quelles sont les réactions qui constituent la théorie de cette oxydation du protoxyde de manganèse sous l'influence de l'excès de chaux. Pour cela, nous distinguerons dans le procédé trois phases principales :

1° Précipitation du MnO;

2° Oxydation du MnO en présence de la chaux ;

3° Liqueur finale ou de correction destinée à diminuer la quantité de la base CaO en combinaison, afin de réduire autant que possible, lors du dégagement du chlore, la quantité d'acide muriatique employée.

1° *Précipitation du* MnO. — Nous avons dit qu'on commence par introduire dans l'oxydeur une certaine quantité de chlorure de manganèse et qu'on ajoute ensuite de la chaux qui précipite le manganèse à l'état de protoxyde d'après la réaction

$$MnCl + CaO = CaCl + MnO.$$

Cette transformation par l'addition de lait de chaux se fait instantanément, et lorsque tout le MnO est précipité, il se trouve en suspension dans une solution de CaCl, et il ne reste plus trace de manganèse soluble dans le liquide. Il est facile de suivre les progrès de cette précipitation et d'arrêter à temps l'adjonction de lait de chaux en essayant constamment le liquide filtré de l'oxydeur. On emploie pour cela une dissolution d'hypochlorite de chaux qui, par son action oxydante, donne un précipité brun de MnO^2 colorant fortement la masse dans des dissolutions contenant encore du MnCl. Sitôt que celui-ci, au contraire, a disparu, un essai de ce genre ne produit plus aucune coloration, et on est averti que tout MnO est précipité.

2° *Oxydation du* MnO. — Si à ce moment on commençait à insuffler dans la masse de MnO + CaCl de l'air sous pression, l'oxygène de celui-ci transformerait naturellement et peu à peu MnO en Mn^2O^3 ; — mais Weldon ne s'est pas contenté de cette oxydation incomplète :

I. *Manganites neutres de chaux.* — Si dans le mélange d'air de MnO et CaCl on introduit un certain excès de CaO, que va-t-il se passer? Une grande partie du MnO, à mesure qu'il s'oxyde, au lieu de se combiner avec une autre partie de MnO non encore oxydée, va de préférence s'unir à la chaux, base plus soluble, pour donner

$$(MnO + CaCl) + O + CaO = CaCl + MnO^2,CaO;$$

et ce sera autant de MnO laissé libre et susceptible de s'oxyder encore pour donner à son tour du manganite neutre de chaux MnO^2CaO. Quoique ce manganite exige exactement la même quantité d'acide chlorhydrique que du MnO^2,MnO pour dégager une égale quantité de chlore, et en dehors de ce que par ce moyen une plus forte proportion de MnO peut atteindre l'état d'acide manganeux MnO^2, il y a encore un autre avantage à faire passer cet MnO^2 à l'état de manganite de chaux. L'expérience a prouvé en effet que celui-ci se forme en 10 fois moins de temps et que l'oxydation exige 10 fois moins d'air que le manganite de manganèse. Mais il y a plus :

II. *Bimanganites de chaux.* — Avec la chaux, le manganite neutre dont nous venons de parler, n'est pas le seul qui puisse se former; dans une opération bien conduite, on obtient un manganite acide $CaO.HO.2MnO^2$ par la réaction suivante :

$$2MnO + HO + CaO + 2^{air}\,O = CaO.\,HO.\,2MnO^2.$$

(L'existence de ces sels a été, il faut le dire, contestée, attendu qu'on ne les a jamais isolés à l'état de pureté; mais nous indiquerons plus loin, en note, les différents faits qui militent en leur faveur, et comme ils rendent compte d'une façon très exacte des réactions du procédé Weldon, nous les admettrons jusqu'à preuve du contraire.)

Or, en examinant ce nouveau composé $CaO.\,HO.\,2MnO^2$, ou plus simplement en faisant abstraction de l'eau contenue, ce bimanganite $CaO.\,2MnO^2$, on voit immédiatement tous les avantages qu'il présente comme économie d'acide chlorhydrique sur les deux autres manganites. Pour un équivalent de peroxyde MnO^2 utile, nous n'avons plus, au lieu d'un équivalent de (MnO ou de CaO), que 1/2 CaO à saturer par HCl, ou, comme on a l'habitude de le dire, il contient moitié moins de *bases* que le manganite CaO,MnO^2, en appelant bases les composés absorbant de l'acide chlorhydrique pour passer en solution sans dégager un atome de chlore. Cette chaux en excès, qui constitue le point caractéristique du procédé de M. Weldon, a bien des fois varié comme quantité, depuis l'origine; mais de toutes façons, une fois que par expérience on a été conduit à admettre un pourcentage, il est très facile de régler l'arrivée de la chaux dans les appareils. Nous avons vu, en effet, que la quantité de chaux de précipitation par l'essai rapide que nous avons indiqué précédemment peut être fixée mathématiquement. Sachant donc la quantité de chaux qu'on a introduite, ou, ce qui est le même, la hauteur dans le bac à laquelle cor-

respond cette quantité, rien n'est plus facile de continuer à introduire une hauteur 1/2 ou 1/3 de ce même lait de chaux, suivant le chiffre adopté.

A l'origine, on employait un équivalent de chaux en excès par équivalent de protoxyde de manganèse, suivant la formule :

$$MnCl + 2CaO + O = CaCl + CaO,MnO^2,$$

et l'on aurait dû obtenir, grâce à cet excès, la régénération presque complète de tout le manganèse. Mais il arrivait que pendant l'oxydation, des composés cristallins prenaient naissance et amenaient l'épaississement et même la prise en masse de tout le liquide de l'oxydeur. De là, arrêt de la fabrication, nettoyages des plus onéreux, etc., etc....

On corrigea ce défaut en diminuant graduellement la quantité de chaux en excès, et si, d'une part, la quantité de bioxyde régénéré diminuait en même temps, d'un autre côté l'opération se faisait sans encombre et la proportion moindre de bioxyde était compensée par une dépense plus faible d'acide chlorhydrique pour la saturation des bases. On réduisit ainsi la chaux à 0 éq. 5 et même, dans certains cas, 0 éq. 4, nombres actuellement admis. Les deux doses de chaux de précipitation et d'oxydation représentent donc ensemble une proportion de 1 éq. 5 à 1 éq. 4 CaO pour 1 éq. MnO^2, proportion qui correspond à peu de chose près à la formule du bimanganite $CaO,HO,2MnO^2$, c'est-à-dire à 1 éq. CaO pour précipiter MnO et 1/2 éq. CaO pour se combiner avec MnO^2. Pour la formation du manganite neutre CaO,MnO^2, la proportion de chaux nécessaire est plus élevée et il semble y avoir là une anomalie, mais elle s'explique par ce fait qu'à la précipitation, par suite de mélange mparfait ou de faute de temps, une partie du lait de chaux n'entre pas en réaction maisse combine au contraire plus tard avec MnO^2.

Outre la question de quantité, celle de la qualité de la chaux a aussi une grande influence sur ce procédé. Une chaux qui n'est pas parfaitement cuite contient encore du carbonate de chaux inutile à la précipitation et à l'oxydation du manganèse, mais qui absorbe en pure perte de l'acide chlorhydrique ; et de plus, l'attaque de ce carbonate de chaux dégage de l'acide carbonique qui, se rendant aux chambres à chlore sec, carbonatera la chaux et abaissera d'autant le titre obtenu.

3° *Liqueur finale.* — Nous avons dit plus haut l'intérêt qu'il y a à avoir le plus possible de $CaO,HO,2MnO^2$ et à diminuer le manganite neutre. Or, au moyen d'une liqueur de correction, *liqueur finale*, on peut encore augmenter la proportion de bimanganite. Pour cela, lorsqu'on croit la phase de l'oxydation à peu près terminée, on essaye la boue de l'oxydeur pour doser le MnO^2 formé au moyen de l'acide oxalique suivant la réaction connue :

$$MnO^2 + n\,C^2O^3 + SO^3HO = MnO,SO^3 + 2CO^2 + HO + (n-1)C^2O^3,$$

en déterminant par le permanganate l'excès d'acide oxalique introduit. Par différence, on a la quantité qui en a été décomposée, et par suite le MnO^2 correspondant.

Lorsque après une série d'essais de ce genre, la quantité d'*actuel*, c'est-à-dire de MnO^2 actuellement acquis, semble ne plus augmenter et quand l'oxydation reste

stationnaire, on introduit la liqueur finale dans l'oxydeur, c'est-à-dire une certaine quantité de chlorure de manganèse, qui selon la formule :

$$2(CaOMnO^2) + MnCl + HO = CaOHO2MnO^2 + CaCl + MnO,$$

se porte sur les manganites neutres de chaux pour former une nouvelle quantité de bimanganite. On voit que, dans cette réaction, la moitié et la moitié seule de la chaux du manganite neutre MnO^2,CaO réagit sur le chlorure de manganèse pour précipiter MnO, en se transformant en chlorure de calcium. Nous aurons donc par là un nouvel effet utile, et de plus, si dans le mélange ainsi obtenu on a continué à insuffler de l'air, environ 80 0/0 du protoxyde qui vient de se former passera à l'état de bioxyde et augmentera encore d'autant la richesse totale en MnO^2, tout en diminuant encore la quantité de base.

Lorsqu'on ajoute le MnCl de la liqueur finale, la réaction ne se fait pas d'un seul coup, mais progressivement, en sorte que si, pendant les premiers moments de l'addition, on recommence les essais d'une portion de liquide filtré au moyen de l'hypochlorite de chaux, on y trouve du MnCl libre que l'essai colore en brun comme plus haut. Mais peu à peu, à mesure que MnCl agit, la coloration disparaît. On peut alors essayer de remettre un peu de MnCl qui disparaîtra de nouveau lentement tant qu'il restera des manganites neutres de chaux à décomposer. Si au contraire, par une dernière addition de MnCl, la coloration persiste, on pourra cesser de mettre de la liqueur finale, et il ne restera plus qu'à souffler pendant un certain temps pour oxyder le MnO formé : on pourra alors arrêter l'opération, et si tout a été bien conduit, on aura obtenu le maximum de MnO^2 qu'elle peut produire.

Tels sont les différents phénomènes qui, par leur succession raisonnée, constituent la méthode remarquable de M. Wildon, pour la régénération des résidus de la fabrication du chlore. Afin de donner une idée quantitative de la proportion des divers éléments qui entrent en jeu dans les différentes réactions, nous allons résumer celles-ci dans les tableaux ci-dessous, en rapportant à 100 de MnCl la composition des liquides de l'oxydeur, abstraction faite de l'eau et du CaCl existant dans les liqueurs et provenant de la neutralisation et des réactions.

1re OPÉRATION. — PRÉCIPITATION.

$$100\,MnCl + 100\,CaO = 100\,MnO + 100\,CaCl.$$

2e OPÉRATION. — OXYDATION

(A) $100\,MnO + 40\,CaO + 80.O = 20\,(CaO.MnO^2) + 20\,(CaO.MnO^2) + 20\,(MnO.MnO^2)$

$= 80\,MnO^2 + (40\,CaO + 20\,MnO)$

Soit : $= 80\,MnO^2 + 60$ bases

$= 75$ bases pour $100\,MnO^2$

3° OPÉRATION. — LIQUEUR FINALE.

(B) $20\,(CaO.MnO^2) + 10\,MnCl = 10\,(CaO.2MnO^2) + 10\,CaCl + 10\,MnO.$

Fin de l'insufflation

(C) $10\,MnO + 4.0 = 4\,(MnO.MnO^2) + 2\,MnO.$

Résumons (A.B.C.). Après substitution des quantités transformées.

Nous aurons : $= 30\,(CaO.2MnO^2) + 25\,(MnO, MnO^2) + 110\,CaCl.$
$= 84\,MnO^2 + (30\,CaO + 26\,MnO) + 110\,CaCl.$
Soit : $= 84\,MnO^2 + 56$ bases.
$= 66{,}6$ bases pour $100\,MnO^2$.

Ces tableaux montrent :

Qu'en employant au début 100 MnCl, on a obtenu sur 100 de possible 80 de MnO^2 et 60 de bases; que par l'introduction de 10 MnCl en liqueur finale, on arrive à 84 de MnO^2 sur 110 de possible, soit sur 100 de possible seulement 76,3 de MnO^2, mais que si la proportion de bioxyde a diminué, en compensation les bases ont éprouvé une diminution plus considérable encore, à savoir de 75 à 66,6. Cette base sera donc en définitive plus avantageuse que celle obtenue avant liqueur finale, et elle absorbera beaucoup moins de HCl en pure perte quand on la traitera par cet acide.

Note. Avant de passer à l'examen de la partie pratique du procédé, nous allons établir ici quelques principes qui nous permettent d'affirmer, autant qu'il est possible de le faire, la théorie que Weldon lui-même a donnée de son procédé :

1° Si on analyse la boue de manganèse résultant de l'oxydation, on trouve qu'elle renferme beaucoup plus d'oxygène qu'il n'en faut pour transformer tout le Mn existant primitivement, en Mn^2O^3; on peut donc en conclure forcément que l'oxydation du MnO par l'air *en présence de la chaux*, dépasse celle qu'on obtiendrait en oxydant du MnO isolé.

2° Lorsqu'on met la liqueur finale dans l'oxydeur, le Mn du MnCl est précipité et ce ne peut être que par la chaux qui a été mise en excès pour l'oxydation, mais on s'aperçoit que la quantité de MnO précipité est bien inférieure à celle qui correspondrait à la quantité de chaux qui a été introduite en excès pour obtenir l'oxydation. Une partie de cette chaux doit donc être entrée dans une combinaison fixe en présence du MnCl, et au contraire l'autre partie de chaux qui peut encore précipiter le MnCl introduit doit, ou bien être restée libre, ou bien être entrée dans une autre espèce de combinaison, décomposable celle-là par MnCl. Or, la combinaison d'une base comme la chaux ne peut avoir lieu qu'avec le seul acide possible dans les conditions de l'opération, c'est-à-dire ici l'acide manganeux MnO^2. Donc, l'existence des

manganites de chaux paraît assez probable et nous allons démontrer qu'il en existe de deux espèces.

3° Ce n'est pas de la chaux libre, mais bien la chaux d'un manganite décomposable par MnCl, qui précipite MnO ; en effet, si, après avoir lavé à fond avec de l'eau sucrée la boue oxydée, prise avant liqueur finale, pour lui enlever toute la chaux qui pourrait encore exister à l'état libre, de manière à ne laisser dans cette boue que de la chaux combinée avec le manganèse, si, dis-je, on verse dans cette boue lavée du chlorure de manganèse en quantité convenable, on voit que le Mn qu'il renferme est encore précipité à l'état de MnO par de la chaux qui paraissait ne plus exister, mais qui par conséquent devait exister forcément à l'état de combinaison instable en présence du MnCl.

Du dosage quantitatif de ces produits, on peut conclure qu'avant liqueur finale il existe dans la base deux combinaisons bien distinctes du bioxyde de manganèse avec la chaux :

1° Le bimanganate $CaO.\ 2MnO^2$, fixe en présence MnCl.

2° Le manganite neutre CaO,MnO^2, décomposable par le MnCe.

Selon la formule que nous vous avons indiquée à l'article Liqueur finale :

$$2(CaO,MnO^2) + MnCl + HO = CaO.HO.2MnO^2 + CaCe + MnO.$$

L'existence de 3 manganites,

$$CaO,2MnO^2. \qquad CaO,MnO^2. \qquad MnO,MnO^2$$

nous semble donc démontrée autant qu'il est possible de le faire sans isoler ces corps. Cette démonstration est due à M. Ch. Laurent, directeur des établissements Kuhlmann.

APPAREILS ET PARTIE PRATIQUE DU PROCÉDÉ WELDON.

Après avoir discuté la partie théorique du procédé, nous allons maintenant décrire les appareils employés et la marche des opérations.

Au sortir des appareils de dégagement, le chlorure de manganèse acide, contenant de 8 à 10 gr. HCl par litre, coule dans de grandes fosses circulaires ou polygonales *W*, espèces de grandes citernes en maçonnerie appelées *Wells* (du mot anglais *Well-puits*), où il est mis en mouvement par un agitateur ou tourniquet mû par une machine à vapeur. Pendant que celui-ci tourne, on jette dans le well de la craie en poudre jusqu'à neutralisation exacte des liquides au tournesol. Ceci est très important pour éviter l'usure rapide des pompes P, qui prennent alors ce liquide et l'élèvent dans de grands bacs de dépôt en tôle *ss* nommés *Settlers*, placés à 15 ou 18 mètres de hauteur, où le fer, le sulfate de chaux provenant des impuretés de l'acide muriatique, la silice et la craie en excès se déposent. Le dépôt est envoyé aux filtres-presses F et jeté, tandis que le liquide clair et bien limpide coule naturellement dans un grand cylindre vertical *o* appelé *oxydeur*, où vont se faire toutes les réactions du procédé.

Les oxydeurs sont de grands cylindres en tôle de 10 à 11^m de hauteur et 3^m environ de diamètre, placés sur un massif élevé de maçonnerie. Ils sont munis d'un tuyau de vapeur, afin de pouvoir chauffer par barbotage, et d'un tuyau à air en

relation avec de fortes machines soufflantes B pouvant refouler 2000 mètres cubes d'air à l'heure, sous une pression de 3/4 d'atmosphère. Le tuyau à air va déboucher au fond de l'oxydeur et s'y ramifie en une foule de petits tuyaux percés de trous pour diviser l'air et mélanger plus intimement la masse en l'oxydant en même temps.

On introduit le chlorure de manganèse dans l'oxydeur jusqu'à ce qu'il soit rempli à moitié hauteur. On met donc en travail 30 à 60 mètres cubes de liquide à la fois, que l'on chauffe à 50° environ. On pompe alors dans ce chlorure au moyen de la pompe P′ la proportion de chaux que nous vous avons indiquée plus haut, après l'avoir mise sous forme de lait de chaux. Celui-ci se fait dans le délayeur D, en ayant soin d'employer de l'eau chaude, et il marque environ 28° B., c'est-à-dire qu'il contient 250 à 300 grammes de CaO par litre.

On commence l'insufflation d'air lorsque la chaux de précipitation est introduite, et on continue sans interruption la mise de chaux d'oxydation, soit environ 40 à 50 pour 100 de la première quantité suivant la pureté de la chaux dont on dispose. L'insufflation, qui dure de 6 à 7 heures, suivant les proportions de l'oxydeur, soulève la masse en grosses bulles donnant une mousse abondante qui crève au haut du cylindre. La boue de manganèse, d'abord blanchâtre, perd peu à peu de sa fluidité et de son alcalinité, prend d'abord une couleur gris-rougeâtre, puis une teinte noire à mesure que l'oxydation se développe. Après 4 à 5 heures de cette marche et sans arrêter l'insufflation, on fait l'addition de liqueur finale en prenant la quantité voulue de MnCl aux settlers SS. Lorsqu'après 1 heure 1/2 environ tout le MnCl ajouté a disparu, on arrête l'arrivée d'air et, au moyen de larges vannes de vidange, tout le contenu de l'oxydeur est envoyé aux bacs de dépôt, vastes réservoirs en tôle *MM* appelés *Mudsttlers* (de *mud*, boue, et de *to settle*, faire déposer), dans lesquels la boue noire et épaisse de manganèse régénéré se dépose et se sépare du chlorure de calcium dans lequel elle s'est formée. Dans une opération où l'on traite 3800^k chlorure de manganèse par 2500^k de chaux, on obtient après insufflation, en 6 h. 1/2, de 16 000 mètres cubes d'air, une quantité de 2400^k de MnO^2. Après repos de quelques heures, la boue des oxydeurs est complètement déposée et l'on peut, à l'aide de décanteurs à genouillère, enlever la dissolution de chlorure de calcium parfaitement limpide qui surnage et que, jusqu'aujourd'hui, on perd comme résidu de fabrication.

La boue de manganèse est alors prête à servir à la production du chlore. Celle-ci s'effectue dans de grands récipients de forme prismatique et octogonale *St* construits en larges dalles de pierre siliceuse ou en lave de façon à résister aux acides et nommés *Stills*. Ces pierres sont assemblées au moyen de boudins en caoutchouc et serrées à l'extérieur par de solides armatures en fer comme les vases anglais de l'ancien système décrit plus haut.

Au centre, une colonne perforée en pierre de Volvic amène la vapeur de chauffage. Les parois portent des robinets et des entonnoirs à siphon en poterie pour l'entrée de l'acide et des boues, les prises d'échantillon et la vidange du chlorure de manganèse. Enfin, dans le plafond existe un trou d'homme permettant de descendre à l'intérieur du still pour les nettoyages et les réparations.

On charge d'abord les stills de la quantité voulue d'acide muriatique, soit une couche d'environ 0^m,60, et on y coule lentement la boue de manganèse de façon

à assurer un dégagement régulier du chlore, en chauffant légèrement au début pour terminer vers 80° lorsque tout l'acide est consommé. A ce moment, le chlorure de manganèse doit être d'un jaune clair à peine brunâtre, c'est-à-dire à peine exempt de MnO^2 ; par contre, il contient encore dans une opération bien conduite, de 8 à 9 gr. HCl, libre par litre. Si l'on voulait pousser plus loin la décomposition de l'acide en ajoutant encore de la boue de manganèse, la chaux du bimanganite serait seule attaquée, et il resterait dans le still du manganèse pur qui serait perdu, puisqu'il serait enlevé par les filtres-presses avec le fer et le sulfate de chaux. Le chlore qui se dégage des stills, avant de se rendre aux appareils d'absorption, traverse des colonnes en pierre appelées *Scrubers*, *Sc*, remplies de poterie pour arrêter les globules d'eau entraînées par la vitesse du courant gazeux, et il finit enfin de se refroidir en traversant une conduite, la plus longue possible, exposée en plein air, qui le conduit aux chambres à chlore ou aux appareils à chlorate. Lorsque les stills sont terminés, on coule le chlorure aux wells, *W*, où il est neutralisé comme précédemment, pour suivre à nouveau le cycle des opérations que nous venons de décrire. L'examen du dessin ci-contre et de la légende qui l'accompagne permettra de suivre toutes ces opérations successives. (V. pl. IV.)

Tel est l'ensemble de ce procédé remarquable qui, débutant en 1868, s'est promptement substitué à tous les autres en Angleterre et sur le continent, et par lequel on fabrique actuellement plus des $^8/_{10}$ du chlorure de chaux employé dans le monde entier.

PROCÉDÉ WELDON A LA MAGNÉSIE.

En dehors du procédé que nous venons d'exposer et qui ne permet d'utiliser pour l'obtention du chlore que 33 pour 100 de l'acide chlorhydrique employé, M. Weldon a imaginé une autre méthode permettant de dégager facilement à l'état de chlore la totalité de HCl mis en œuvre. Ce procédé jusqu'ici est beaucoup moins employé que l'autre, incontestablement le plus pratique; mais néanmoins, tel qu'il est, il peut rendre dans beaucoup de cas des services importants.

Voici en quelques mots en quoi il consiste :

Au lieu de neutraliser comme plus haut par la craie le chlorure acide de manganèse provenant des stills, on les traite dans les wells par de la magnésie calcinée ou du carbonate de magnésie. La neutralisation s'effectue avec précipitation de fer ou d'alumine que l'on enlève après dépôt. Le liquide clair obtenu est alors concentré jusqu'aux environs de 150° de température, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il commence à se dégager des vapeurs d'acide chlorhydrique suivant la formule :

$$\text{(A)} \qquad MnCl + MgCl + 2HO = MnO + MgO + 2HCl.$$

Arrivé à ce point, en marche courante, on ne pousse pas davantage la température, mais on mélange la solution concentrée obtenue avec des matières solides,

manganites de magnésie, protoxyde de manganèse, etc., et on fait avec le tout des briquettes ou des boules que l'on chauffe dans un courant d'air chaud.

Mais avant d'aller plus loin, indiquons l'origine des matières solides, manganites, etc., dont nous venons de parler. Si pour le mélange (A) ci-dessus on dépasse la température de 160°, le dégagement de HCl se produit, et il se fait une décomposition incomplète, laissant comme résidu un mélange de

$$MnCl \text{ anhydre, de } MgCl, MnO \text{ et } MgO.$$

La température s'élevant toujours, lentement d'abord afin de ne pas fondre la masse, surtout tant qu'il reste du MgCl, une fois au rouge sombre en présence de l'oxygène de l'air, la décomposition se poursuit avec dégagement de chlore :

$$\text{(B)} \qquad MnCl + MgCl + 2.O = MnO + MgO + 2Cl;$$

et enfin, lorsque la température atteint son maximum, le MnO grillé s'oxyde et donne avec la magnésie des manganites :

$$\text{(C)} \qquad MgO + MnO + O = MgO,MnO^2.$$

Or, c'est précisément le mélange des produits (B) et (C) imprégné de la solution concentrée (A) que l'on moule en briquettes.

Leur partie solide reste dans le four à l'état inerte, puisqu'elle a déjà été calcinée une fois, mais les chlorures introduits passent peu à peu par toutes les réactions que nous venons d'indiquer, pour se transformer à leur tour en un mélange de

$$MgO,MnO^2 + MnO + MgO,$$

dont on pousse le grillage jusqu'à ce que MnO^2 n'augmente plus, et dont une partie se rend aux stills, l'autre aux briquettes, et ainsi de suite indéfiniment. On trouve à ce moulage en briquettes un grand avantage sur le grillage direct, en ce sens que les fours dans lesquels la solution concentrée des chlorures devait être séchée et calcinée, se détérioraient très facilement par l'arrivée de la portion voulue de solution froide dans une maçonnerie portée au rouge, inconvénient que l'on évite avec les briquettes.

Ceci dit, revenons à la marche du procédé qui, d'après ce que nous avons déjà vu, nous donne deux sources bien distinctes de chlore. Pendant le grillage des briquettes en effet, d'après (A) et (B), nous avons un dégagement de chlore et d'acide chlorhydrique mélangé de l'excès d'air introduit. Ce mélange tel quel serait impropre à la production d'hypochlorites de chaux, aussi le fait-on au préalable passer dans des tours ordinaires à HCl, et l'acide muriatique qu'on en retire va aux stills pour décomposer la portion de manganites mis à part.

Quant au chlore (2e source) qui se produit dans les stills par HCl des tours et les manganites de magnésie mis de côté, il est pur et peut aller directement aux chambres à chlore.

Pour le travail des stills, on commence par broyer sous des meules les briquettes à employer, et les manganites se présentent alors sous la forme d'une poudre noire et lourde que l'on délaye dans des chlorures neutres d'opérations précédentes, de façon à former une boue que l'on coule aux stills comme dans l'autre procédé.

Comme là aussi, la boue contient en MgO et MnO une certaine proportion de

bases, mais avec cette différence qu'ici l'acide employé à les saturer ne sera pas perdu, puisqu'on ne jette aucun chlorure de calcium ou autre, mais rentrera simplement dans le travail.

On utilise même ces bases à la fin des stills, lorsque HCl trop dilué ne peut pas attaquer MnO^2, pour neutraliser l'acide libre restant dans le chlorure ; MnO^2 reste en suspension dans la solution, on le met à déposer dans des bacs spéciaux et on le sépare ensuite des liqueurs avant leur évaporation.

APPAREILS.

Comme appareils employés, stills, wells, bacs de dépôt, colonnes à condensation de HCl, etc., il n'y a rien de particulier à signaler ; le point essentiel est la question des fours. — La concentration des chlorures s'obtient par des chaleurs perdues en commençant dans de simples chaudières en tôle pour s'achever vers 150° dans une cuvette en fonte à un point voisin de la décomposition.

On moule alors les briquettes, avec la solution concentrée, et on les sèche dans des fours à réverbère, car les gaz obtenus plus tard seront d'autant plus riches que les matières à calciner auront été plus séchées ; on casse ensuite la masse dure et poreuse obtenue par ce moyen et on introduit enfin ces morceaux dans le four proprement dit.

Celui-ci se compose en réalité d'un système de 8 fours complets divisés chacun en 4 compartiments par des murs de séparation disposés en forme de chicane, et la communication de chacun de ces fours peut être à volonté coupée ou établie au moyen de tuyaux et coudes mobiles. Le four en chargement ou en vidange est chaque fois isolé. Le courant de gaz chauds pénètre dans le 8e four, le premier à vider, et sort par le four de tête n° 1, dernier enfourné. Par cette marche méthodique on obtient à la sortie un mélange de gaz contenant environ 30 pour 100 de chlore libre, ce qui conduit à une récupération totale de plus de 90 pour 100 du chlore renfermé dans la masse.

Ce procédé donne donc une économie considérable en HCl, et le jour où, par suite d'une cause quelconque (l'extension du procédé de la soude à l'ammoniaque par exemple), l'acide muriatique deviendrait rare et par conséquent d'un prix élevé, il pourrait arriver à concourir avantageusement avec le procédé Weldon ordinaire, de même que le procédé Deacon; mais jusqu'ici, il n'a pas reçu d'application sérieuse dans l'industrie.

PROCÉDÉ DEACON.

Henry Deacon, mort en 1876, était l'un des associés de la maison Gaskell Deacon et C°, qui possède l'une des plus grandes manufactures de produits chimiques de Widnes (Lancashire).

Son procédé consiste simplement à décomposer l'acide chlorhydrique gazeux en le faisant passer, mélangé d'air, à travers une couche de matières poreuses imprégnées de chlorure de cuivre et maintenues à une température voisine de 450° centigrades.

Une grande partie de l'acide chlorhydrique ainsi traité est décomposée en chlore et en hydrogène ; ce dernier se combine avec l'oxygène de l'air et donne de l'eau qui sort à l'état de vapeur mélangée au chlore, à l'acide muriatique non décomposé, à l'air en excès et à l'azote.

Ce mélange de gaz est d'abord lavé par l'eau pour le débarrasser de l'acide muriatique non décomposé, puis ensuite par de l'acide sulfurique concentré pour absorber l'eau non condensée, et il reste enfin du chlore mélangé d'une grande quantité d'air et d'azote.

Les premiers brevets furent pris en 1868, mais ce n'est réellement qu'en 1870 que le procédé devint public par une lecture qu'en fit l'inventeur devant une réunion de l'Association britannique de Liverpool.

Le 20 juin 1872, une nouvelle communication plus étendue fut de nouveau faite par M. Deacon à la Société chimique de Londres, et l'on put croire un instant que ce nouveau procédé allait entrer en lutte sérieuse avec le procédé Weldon et peut-être le supplanter.

Vogel en 1855, Laurent en 1860, Trégomain en 1864 et Mallet en 1861 avaient déjà fait breveter divers procédés basés sur la simple décomposition de l'acide chlorhydrique en présence de l'air par l'intervention du chlorure de cuivre, mais tous ces procédés décomposaient l'acide chlorhydrique d'une manière intermittente en chauffant du chlorure de cuivre pour dégager une partie du chlore. Le résidu était formé d'un oxychlorure qu'on transformait de nouveau en chlorure par l'acide chlorhydrique et l'air, pour le décomposer à nouveau par la chaleur comme primitivement.

C'est en cherchant à améliorer ces divers procédés que Deacon, aidé de son savant chimiste D. F. Hurter[1], prouva que le chlore gazeux pouvait s'obtenir d'une *manière continue* par la décomposition de l'acide chlorhydrique en présence de sels métalliques chauffés à une certaine température. Il fit alors des essais avec la plupart des métaux et reconnut que les sels de cuivre étaient ceux qui donnaient le plus grand quantum de décomposition.

Ayant remarqué, en outre, que les sels ayant servi étaient fort peu modifiés dans leur nature, il en conclut qu'ils n'agissaient que par leur surface et obtint les mêmes résultats en les remplaçant par des matières poreuses préalablement immergées dans des dissolutions de sulfate ou de chlorure de cuivre.

Comme aucune réaction ne pouvait être constatée, Deacon essaya d'expliquer le phénomène en s'appuyant sur les forces catalytiques, sur les actions de présence, etc.

D'autres chimistes au contraire y voient des réactions successives et instantanées dans le genre de celles qui se passent dans les procédés similaires et intermittents dont nous avons parlé. En résumé, le phénomène existe, mais aucune explication

1. D. Jurisch (*Dingler's Journal*, CCXXII, p. 556) attribue au docteur Hurter, seul, la découverte du principe du dégagement continu du chlore sur lequel est basé le procédé Deacon.

satisfaisante n'en a été donnée jusqu'ici, et le Dr Hurter lui-même dont, tous les écrits prouvent combien il approfondit les différents sujets qu'il traite, n'a jamais voulu s'avancer sur cette question qu'il étudie pourtant depuis 15 ans, tant au point de vue théorique que pratique.

Sans établir de formule particulière, il nous semble pourtant qu'on est plutôt dans le vrai en supposant des réactions chimiques successives, qu'en invoquant les phénomènes catalytiques ou les actions de masse, présence, etc.

En effet, si l'on fait passer HCl mélangé d'air à travers des matières portées à une haute température, mais incapables de former aucune combinaison avec HCl, on n'obtient aucune décomposition, mais si la matière contient des bases attaquables par HCl, telles que l'alumine, la magnésie, le fer, la décomposition commence à se manifester, et elle atteint son maximum en employant des sels de cuivre.

En présence de tels faits, il nous paraît assez difficile de nier l'existence de réactions chimiques instantanées et successives, mais néanmoins, nous nous tiendrons dans les conditions de réserve du Dr Hurter et nous nous bornerons à décrire le côté pratique du procédé.

APPAREILS EMPLOYÉS.

L'appareil Deacon, dont nous donnons ci-contre un croquis figuratif, se compose principalement d'un surchauffeur et d'un décomposeur. Le surchauffeur est formé d'une cage maçonnée à parois très épaisses A et chauffée par un foyer spécial B. Dans cette cage se trouvent de nombreux tuyaux disposés en jeux d'orgue, de 0m,30 à 0m,40 de diamètre, dans lesquels les gaz entrant à une température de 20 à 40°, atteignent progressivement celle de 400°.

Le décomposeur C suit le surchauffeur et se compose d'une autre cage cylindrique en maçonnerie D, dans laquelle est enchâssé verticalement un énorme cylindre en fonte F autour duquel circule en G la chaleur perdue du réchauffeur. Le cylindre est divisé intérieurement par des cloisons à lames de persienne HH en 2 octogones concentriques, et l'espace compris entre ces 2 octogones est lui-même divisé en 8 compartiments par des cloisons pleines en fer qui suivent la direction du rayon.

Chacun de ces 8 segments est rempli de briques concassées imprégnées de chlorure de cuivre qui seront traversées par les gaz arrivant du surchauffeur et passant entre les lames de persienne de l'octogone intérieur et se réunissent au centre M du cylindre, d'où un tuyau N les conduit au dehors pour être refroidis, lavés et desséchés.

Dans ce but, le décomposeur est suivi d'une condensation O comme celle qui accompagne tous les fours à sulfate de soude; là, le mélange de gaz se refroidit, la vapeur d'eau se condense en se saturant d'acide chlorhydrique non décomposé. En sortant des refroidisseurs, les gaz qui sont encore très chauds entrent dans une grande colonne P en pierre, dite *Washing column* (ou colonne lavante), garnie intérieurement de fragments de coke sur lesquels coule constamment de l'eau. L'acide chlorhydrique restant est condensé et entraîné à l'état d'acide faible au bas de la colonne, tandis que le chlore parfaitement purifié et seulement mélangé d'air et d'azote s'échappe par le sommet, d'où une conduite peut le mener aux ate-

liers d'absorption s'il s'agit de faire du chlorure de chaux liquide ou des chlorates. Mais s'il est destiné à la fabrication du chlorure sec, il doit être préalablement desséché en traversant une tour R en plomb de la forme des tours Gay-Lussac ou Glower, appelée *Drying column* (ou tour séchante), dans laquelle coule de l'acide sulfurique 66° Baumé. Quant aux chambres d'absorption, par suite même de la grande surface qu'elles doivent présenter, à cause de la grande dilution des gaz, on a dû adopter une disposition spéciale que nous décrirons plus loin en même temps que les divers systèmes de chambres employés pour la fabrication du chlorure de chaux sec. Après la sortie des appareils d'absorption se trouve un aspirateur de forme quelconque qui met en mouvement tous les gaz depuis leur production dans les fours à moufle. Les aspirateurs à jet de vapeur, Koerting ou autres, sont les plus généralement employés.

MARCHE DES OPÉRATIONS ET DES GAZ.

Chaque appareil Deacon est mis en relation avec un four à moufle dans lequel on décompose le chlorure de sodium et duquel se dégage l'acide muriatique (V. *Sulfate de soude*). Une relation constante doit exister naturellement entre la puissance et les dimensions de ces deux appareils.

Les gaz provenant de la chaudière S et qui constituent environ les 2/3 de tout l'acide muriatique dégagé, sont *seuls* utilisés, car le gaz de la calcine renferme trop d'acide sulfurique dont l'élimination pratique est des plus difficiles ; ce gaz est en outre dilué dans un trop grand excès d'air et peut aussi contenir de l'acide carbonique venant du foyer par les joints des briques. Il faut donc que les fours à sulfate soient munis d'un registre V capable de parfaitement séparer la chaudière de la calcine.

A la sortie de la chaudière, les gaz mélangés d'au moins un volume égal d'air qu'on laisse entrer à dessein par un petit trou pratiqué dans la porte d'enfournement, passent dans une large conduite en poterie de 100 mètres de longueur, où ils se refroidissent.

La vapeur d'eau se condense en se saturant d'une forte partie de l'acide chlorhydrique, dont la quantité varie suivant qu'on emploie de l'acide sulfurique plus ou moins concentré pour la décomposition, et que l'on peut évaluer à 11 p. 100 de l'acide produit par la chaudière si l'acide sulfurique marque 59 à 60° Baumé. Cet acide est presque exempt d'acide sulfurique et marque 17 à 18° Baumé. Il peut être employé à tous les usages, mais il est un peu faible pour le commerce, qui réclame 20 à 21°.

Lorsque l'acide est débarrassé de la vapeur d'eau, il entre dans les scrubbers W, petite tour remplie de fragments de coke où est arrêtée dans sa marche l'eau moléculaire que les gaz pourraient encore contenir.

L'acide muriatique gazeux est alors à une température variant de 50 à 60°, et il pénètre dans le surchauffeur, circule dans la conduite de fonte qu'il n'attaque nullement, et monte progressivement jusqu'à 400° centigrades. Arrivé à ce point, il se répand dans le couloir circulaire Y du décomposeur, traverse en se décomposant partiellement l'intervalle J dont la température est maintenue à 440 ou 450°. Tous

les gaz résultant de cette décomposition viennent se réunir au centre M, d'où ils s'échappent par le tuyau N et entrent dans les refroidisseurs où la vapeur d'eau se condense, se sature d'acide chlorhydrique non décomposé et donne une solution d'acide muriatique à 17-18° Baumé, qu'on emploie généralement dans le procédé Weldon pour les stills. Des refroidisseurs, les gaz pénètrent dans la colonne lavante et s'y dépouillent complètement d'acide chlorhydrique. Le liquide qui s'écoule au pied de la colonne a de 60 à 70° de température et ne marque que 2 à 3° à l'aréomètre Baumé ; c'est donc un acide très faible qui n'a guère d'emploi et qui est la plupart du temps rejeté comme résidu.

Le mélange gazeux sortant de cette colonne contient de 7 à 8 p. 100 de chlore en volume, quelquefois même seulement 5 p. 100. Pour le chlorure sec, la colonne séchante qu'il traverse lui enlève l'humidité des 92 à 95 p. 100 de gaz inertes qu'il contient et qui rendraient complètement pâteuse la chaux étalée sur les tablettes de la chambre à chlore.

L'étendue de cet article ne nous permet pas d'entrer dans tous les détails minutieux d'un tel appareil, surtout lors de la mise en route, et nous nous bornerons à donner pour terminer quelques renseignements principaux de chacune de ses parties.

Comme on l'a vu dans notre description, une faible partie de l'acide chlorhydrique produit par le four à moufle arrive sec à l'appareil Deacon, où une moitié seulement est encore décomposée.

Le tableau ci-dessous montre les proportions qui s'utilisent généralement dans la pratique :

- 100 parties d'acide chlorhydrique produit par le four à moufle.
  - 34 produit par la calcine et utilisable dans le commerce ou le Weldon.
  - 66 produit par la chaudière dont
    - 12 condensés dans la conduite avant d'arriver au surchauffeur (Weldon).
    - 54 qui entrent dans le surchauffeur et passent au décomposeur.
      - 27 non décomposés.
      - 27 transformés en chlore et absorbés à l'état de chlorure de chaux

Donc 27 p. 100 seulement de l'acide chlorhydrique produit par un four à moufle peuvent être transformés en chlore libre par l'appareil Deacon. 3 à 5 p. 100 sont fort étendus en sortant de la colonne lavante et peuvent être considérés comme à peu près perdus, et 68 p. 100 peuvent être employés par le procédé Weldon ou appliqués à tous autres usages.

Nous avons dit plus haut que l'intervalle circulaire des 2 octogones est rempli de brique poreuse imbibée de chlorure de cuivre. L'action décomposante de cette matière est loin d'être indéfinie, comme il semble que l'on puisse l'espérer tout d'abord. Elle diminue peu à peu, et cela pour des raisons qui ont fait l'objet de beaucoup de recherches, mais qui ne sont peut-être pas encore définitivement établies.

On y a vu une volatilisation lente du chlorure de cuivre ou encore des transformations, des obstructions que subissent les briques poreuses sous l'action d'un peu d'acide sulfurique entraîné par l'acide chlorhydrique de la chaudière ou du chlorure de fer charrié dans le courant gazeux. Quoi qu'il en soit, il arrive un moment où il y a lieu de remplacer cette substance. Il ne suffit pas, en effet, d'imprégner à nouveau les morceaux d'argile avec la solution de cuivre pour leur rendre leur activité, et malgré la perte que cela occasionne, dans l'usine Gaskell et Deacon, on ne les utilise qu'une fois, après quoi on les jette et le cuivre est perdu. Le poids de fragments de briques employés est environ 1/5 du poids du chlore sec fabriqué, et ces briques doivent contenir 1/2 p. 100 de cuivre métallique.

Le renouvellement des matériaux poreux, par la disposition ingénieuse du décomposeur Deacon, se fait très facilement, car pendant la marche même on peut vider par le bas un quelconque des 8 secteurs et le remplir par le haut d'une garniture nouvelle. En outre, cette disposition de cloisons divisant la masse en 8 secteurs ayant chacun des puissances décroissantes de décomposition, par suite de leur renouvellement successif et régulier, donne une moyenne de puissance décomposante qui est à peu près constante, et on a tout lieu de se trouver satisfait lorsque cette moyenne se maintient à 50 p. 100 du HCl qui passe par le décomposeur.

D'autres conditions très importantes également pour arriver au maximum d'utilisation de HCl sont encore la température, la vitesse et la composition des mélanges gazeux. Comme température, nous avons dit que 450° est le point adopté. Des pyromètres convenablement placés en divers points de l'appareil, permettent aux ouvriers de suivre et de régler à quelques degrés près la marche de la température dans le surchauffeur et dans le décomposeur. Du reste, la masse même des briques cassées a un tel volume, que les variations que le foyer pourrait apporter dans la température se prononcent d'une manière fort lente. Il y a là pour ainsi dire un volant de température qui, avec quelques soins, permet d'obtenir une régularité parfaite. L'appareil porte du reste des tirages et des registres accessoires de manière à pouvoir, s'il le fallait, modifier la chaleur dans un temps assez court sans même rien changer à la marche du foyer.

La vitesse des gaz, pour donner aux réactions le temps de se faire, doit être très faible.

Quant à la composition du mélange gazeux, il faut, pour suffire aux réactions, que l'acide chlorhydrique soit mélangé d'au moins une fois son volume d'air, et pour s'assurer que cette condition minima existe, on fait plusieurs fois par jour des analyses sur les gaz pris à la sortie du scruber, avant l'entrée dans le réchauffeur tubulaire.

Nous devons dire que généralement cette condition existe d'elle-même, par suite des nombreuses rentrées d'air qu'il est difficile d'éviter dans la longue conduite qui suit le four à moufle, et même la moyenne des analyses indique 3 volumes d'air pour 1 d'acide chlorhydrique.

En présence de cet excès d'air, la décomposition se fait mieux et elle peut atteindre 60 à 70 p. 100, mais par contre le chlore est dilué d'une trop forte proportion de gaz inertes, et pour les chambres à chlore sec, on a vite perdu en chlore inabsorbé les petites quantités de HCl décomposé en sus. Il faut donc savoir maintenir à ce point de vue un juste milieu.

On a vu par toutes les réactions précédentes que le procédé Deacon ne laisse

aucun résidu contenant du chlore, tandis que le procédé Weldon utilise théoriquement seulement la moitié de HCl qu'il emploie et perd l'autre moitié sous forme de CaCl. Il s'ensuit que, avec la même quantité d'acide chlorhydrique, on peut produire 2 *fois plus de chlore par le procédé Deacon que par le procédé Weldon.*

La supériorité du premier s'affirmera nettement le jour où l'on aura trouvé de nouveaux emplois pour HCl et quand sa valeur deviendra supérieure à ce qu'elle est actuellement. Tel que nous venons de le décrire, le procédé Deacon marche convenablement. Il a certainement des points faibles, tels que la dépense de garniture, la difficulté de donner du chlore sec à haut degré, l'obligation de joindre à ce procédé celui de Weldon si l'on n'a pas d'autres emplois de l'acide muriatique non décomposé, mais néanmoins entre les mains expérimentées des inventeurs, il marche sur une grande échelle et très régulièrement. Comme tous les procédés nouveaux, il exige beaucoup de soins au début.

CHLORURES DÉCOLORANTS

Le chlore, dont nous venons d'étudier les différents modes de préparation actuellement en usage, s'emploie peu à l'état libre ou en solution dans l'eau. C'est toujours à l'état de combinaison avec des bases, la potasse, la soude et surtout la chaux qu'on le rencontre dans le commerce.

Ces chlorures alcalins sont en effet d'un emploi et d'un transport beaucoup plus commodes, de composition tout à fait régulière et, sous un volume donné, présentent une richesse beaucoup plus grande que le chlore libre en solution.

CHLORURE DE CHAUX.

Considéré longtemps comme un mélange d'hypochlorite de chaux et de chlorure de calcium, contenant de plus une certaine quantité d'eau et de chaux libre, le chlorure de chaux sec s'obtient par l'action directe du chlore sur la chaux hydratée, et présente alors l'aspect d'une matière blanche, sèche et, pulvérulente, mais assez hygroscopique. Exposée à l'air, elle ne tarde pas en effet à en absorber l'humidité et se transforme en une masse boueuse.

Le chlorure de chaux à l'état sec présente une odeur analogue à celle du chlore, quoique un peu différente. Il est soluble dans l'eau, mais laisse toujours un dépôt d'hydrate de chaux en excès.

Sa dissolution bleuit dans les premiers instants le papier de tournesol rougi par un acide, mais bientôt elle le décolore.

Dans les conditions ordinaires de température d'humidité et avec un excès convenable d'hydrate de chaux libre, le chlorure de chaux est stable et peut se conserver assez longtemps sans perte importante; mais si ces conditions ne sont pas

remplies, s'il y a élévation de température ou si pendant la fabrication le chlore arrive chargé de trop d'impuretés, le chlorure de chaux se décompose. Cette décomposition, suivant les cas, est lente ou brusque; dans des barriques depuis longtemps emmagasinées, elle a lieu quelquefois spontanément et avec véritable explosion.

Ces décompositions, ainsi que la constitution même du chlorure de chaux, ont été beaucoup discutées dans ces dernières années, et bien des points restent encore incertains. Les chimistes qui s'en sont le plus occupés (MM. Odling, Goepner, Kolb, Crace-Calvert, Wolters, Richters et Juncker) ne sont pas encore d'accord, aussi allons-nous résumer les diverses opinions émises de façon à faire connaître l'état actuel de la question. Pour cela nous diviserons le sujet en 4 points principaux:

1° Nature du principe actif du chlorure de chaux sec.

2° L'eau, la chaux libre et le chlorure de calcium font-ils partie constituante de cette combinaison?

3° Comment celle-ci se comporte-t-elle en dissolution?

4° Conditions de stabilité et de décomposition du chlorure de chaux sec et en solution.

I

Concernant la nature du principe actif du chlorure de chaux sec, nous nous trouvons en présence d'un très grand nombre de théories, mais elles peuvent toutes se ramener à deux types principaux; l'un serait une combinaison directe du chlore et de l'oxyde de calcium, un oxychlorure CaOCl accompagné d'autres composés secondaires. C'est là une théorie ancienne, admise par Berthollet et qui repose sur le mode même de formation de ce produit :

$$CaO + Cl = CaOCl.$$

Nous verrons plus loin qu'on y revient aujourd'hui.

Le second type a pris naissance à la suite de la découverte en 1834 de l'acide hypochloreux ClO par Balard, qui, par analogie avec l'action du chlore sur des solutions étendues d'alcalis caustiques donnant lieu à des hypochlorites alcalins,

$$2NaO + 2Cl = NaO,ClO + NaCl,$$

admet avec Gay-Lussac que dans la préparation du chlorure de chaux sec il se forme de l'hypochlorite de chaux et du chlorure de calcium

$$2CaO,HO + 2Cl = (CaO,ClO + CaCl) + 2HO\,;$$

et à l'appui, il constate que si, dans une solution de chlorure de chaux, on verse de l'acide sulfurique, on obtient un dégagement d'acide hypochloreux,

$$(CaO,ClO + CaCl) + SO^3HO = CaO.SO^3,HO + CaCl + ClO,$$

à la condition toutefois de ne pas mettre l'acide en excès, car le chlorure de calcium lui-même serait décomposé et l'acide chlorhydrique formé décomposerait à son tour ClO en eau et en chlore,

$$ClO + HCl = 2Cl + HO.$$

Dans le même ordre d'idées, Frésénius admet dans le chlorure de chaux sec la présence d'hypochlorite de chaux et d'un chlorure de calcium basique suivant la formule :

$$4CaO,HO + 2Cl = CaO,ClO + (CaCl,2CaO + 4HO);$$

mais cette hypothèse a contre elle les expériences de Bolley, qui montrent que le chlore sous l'influence de l'humidité attaque encore très bien le chlorure de calcium basique CaCl,2CaO + 4HO pour le transformer partiellement lui-même en chlorure de chaux. Crace-Calvert, en 1872, décrit des expériences l'ayant amené à considérer le chlorure de chaux comme un mélange correspondant sensiblement à une partie d'hypochlorite pour 2 parties de chlorure de calcium, suivant la formule

$$3CaO,HO + 3Cl = CaO,ClO + 2CaCl + 3HO.$$

Mais, outre que cette équation est fausse, Kolb a montré que la méthode employée dans ces expériences était défectueuse et les conclusions, par suite, erronées.

Kingzett, à la suite de diverses analyses de cristaux obtenus au moyen de solutions de chlorure de chaux, admet également, sans toutefois l'affirmer, que ce corps est dans sa masse principale de l'hypochlorite de calcium.

Mais toutes ces théories admettant dans le chlorure sec l'existence de l'hypochlorite de chaux et du chlorure de calcium, tombent devant les expériences de Kolb, qui prouvent que le chlorure de chaux sec traité par l'acide carbonique sec perd à l'état de chlore libre tout son chlore constitutif et se transforme totalement en carbonate de chaux.

Ceci ne permet pas de supposer qu'il contenait du chlorure de calcium ni de l'acide hypochloreux.

Goepner confirme ces résultats.

Nous sommes donc ramenés à l'autre type, celui d'une combinaison de forme CaOCl.

Du moment où il ne contient pas d'acide ClO, le chlorure de chaux ne peut êtr que le produit de la combinaison directe du chlore avec la chaux,

$$CaOCl,$$

avec élimination de plus ou moins d'eau de la chaux éteinte.

Suivant Millon, Miller et Muspratt, on doit considérer le chlorure de chaux sec comme un peroxyde,

$$Ca\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.$$

dans lequel un équivalent d'oxygène serait remplacé par un équivalent de chlore,

$$Ca\left\{\begin{matrix}O\\Cl.\end{matrix}\right.$$

Wolters admet également l'existence du composé CaOCl.

C'est sur l'expérience suivante qu'il appuie son opinion :

Si l'on fait agir ClO sur du chlorure de chaux sec, on doit avoir, si l'on est en présence d'une combinaison :

$$CaOCl + ClO = CaOClO + Cl.$$

Si au contraire il préexiste déjà des hypochlorites, il n'y aura action qu'autant qu'il se forme des acides du chlore plus oxygénés, comme

$$CaO\,ClO + 4ClO = CaO\,ClO^5 + 4Cl$$

Or, dans cette expérience, l'analyse donne des résultats qui concordent avec la première de ces réactions et ne constate au contraire aucune formation de chlorates. C'est donc CaO Cl qui répond au principe actif recherché.

Par extension de l'opinion de Schœbein sur les chlorates, jusqu'aux chlorures décolorants, on a voulu voir en eux une combinaison d'ozone et de chlorure alcalin :

$$CaO\,Cl = CaCl,O^{(o)}$$

Cette opinion rentre dans les précédentes, admettant une combinaison tertiaire de chlore, calcium et oxygène.

Kolb, à la suite de nombreuses analyses dans lesquelles il détermine séparément le chlore actif, le chlore inactif du chlorure de calcium et enfin le chlore des chlorates, est conduit à admettre aussi une combinaison de chlore avec CaO, mais la formule CaOCl est complètement insuffisante pour représenter les résultats obtenus. En analysant en effet des chlorures présentant un maximum d'absorption de chlore à peu près constant, on ne dépasse jamais les chiffres :

Chlore actif.	3,85	100,00
Chlore inactif.	0,2	
CaO.	45,8	
HO.	14,7	
Chlorates, non dosé et pertes . .	0,8	

chiffres qui correspondent très sensiblement à la formule

$$2Cl,\ 3CaO.HO$$

qui peut encore s'écrire

$$2(CaO,HO,Cl) + CaO,HO.$$

Ce chlorure titre 123° chlorométriques. Or, même en présence d'un excès de chlore, il ne se produit plus aucune action sur le terme CaO,HO. Le chlore en excès ne sera donc pas une cause de transformation en chlorates, et à une basse température le chlorure pourra se conserver tout à fait intact.

L'excès de chaux des chlorures commerciaux n'a d'autre influence que de donner plus de stabilité au chlorure, mais en cela la chaux agit comme une matière inerte, car toute matière inactive (carbonate de chaux, sulfate de chaux) produit le même effet). L'eau joue également un grand rôle dans cette combinaison, toutes les tentatives pour obtenir du chlorure de chaux exempt d'eau ayant complètement échoué dans les essais de Kolb.

Nous trouvons donc ici une divergence notable d'opinion avec les théories qui n'indiquent la chaux et l'eau que comme produits accessoires. Cela nous conduit donc à examiner notre second point.

II

L'eau, la chaux libre et le chlorure de calcium font-ils partie constituante de la combinaison? — D'après Gœpner, le chlore et la chaux sont en effet sans action l'un sur l'autre, non seulement à l'état anhydre, mais aussi à l'état hydraté, s'il n'existe pas dans la chaux 8 pour 100 environ d'eau libre.

Mais si cette quantité d'eau non combinée est indispensable à la fabrication du chlorure de chaux, la présence du chlorure de calcium n'est pas dans les mêmes conditions. Sa présence serait due à des faits complètement accidentels. D'abord la chaux à l'état humide exigé par les réactions, est déjà capable d'absorber l'acide carbonique de l'air, en sorte que la chaux arrive partiellement carbonatée dans les chambres. Elle se carbonate bien plus encore par l'acide carbonique dégagé aux stills lorsque la chaux employée à la régénération du manganèse est imparfaitement cuite.

Ces carbonates en présence de l'arrivée de chlore donnent .

$$CaO\,CO^2 + 2Cl = CaCl + ClO + CO^2.$$

Aussi en pratique trouve-t-on grand intérêt à traiter au préalable les boues des mudsettlers par de l'acide faible pour décomposer les carbonates sans attaquer MnO^2, et à n'envoyer aux stills que du manganèse exempt d'acide carbonique.

Une seconde origine tout aussi accidentelle du chlorure de calcium est l'acide chlorhydrique gazeux mélangé aux stills avec le chlore, toujours imparfaitement retenu dans les scrubers et entraîné jusque dans les chambres, où il agit directement sur la chaux :

$$CaO\,HO + HCl = CaCl + 2HO.$$

En dehors de son mode de formation, on s'est demandé si CaCl existe à l'état libre avec le composé actif lui-même ou s'il n'est qu'un produit de décomposition de ce dernier par l'eau. C'est la première hypothèse qu'admet Gœpner. Selon lui, en traitant par l'alcool absolu un chlorure de chaux qui, d'après l'analyse (différence entre le chlore total et le chlore actif), contenait 3,2 pour 100 CaCl, on a extrait après 5 minutes 14,09 et même 17,74 pour 100 CaCl. Donc, non-seulement l'alcool dissoudrait le CaCl existant, mais il s'en serait même formé. Cette expérience ne nous paraît nullement concluante.

D'un autre côté, Gœpner a encore examiné la question en prenant du chlorure de chaux, en en faisant plusieurs lessivages fractionnés successifs et en déterminant dans chaque extrait le chlore actif et le chlore inactif; il a constaté que le principe actif et le chlorure de calcium se dissolvent comme le ferait un mélange de 2 corps de solubilité différente, c'est-à-dire que le chlorure de chaux s'épuise beaucoup plus rapidement en chlorure de calcium (chlore inactif) qu'en chlore actif, et ceci est d'accord avec les résultats de Frésénius.

Quant à la présence de la chaux libre, Gœpner l'explique par une couche protectrice de chlorure de calcium qui enveloppe les grains d'hydrate de chaux et les préserve de l'attaque du chlore.

Mais cette hypothèse n'est guère soutenable, car outre que la proportion de

chlorure de calcium est beaucoup trop faible pour pouvoir lui attribuer un rôle aussi important, il s'ensuivrait qu'en opérant avec des produits purs, on devrait obtenir une chloruration complète correspondant à CaOCl pur, ce qui n'est pas.

Wolters est également partisan de la théorie de l'enveloppement, sauf une modification. Ce ne serait pas seulement CaCl qui envelopperait, mais la combinaison CaOCl produirait aussi cet effet en protégeant la chaux libre. Des essais lui ont en effet prouvé que des corps pulvérents peuvent être saturés de gaz, lorsque le volume de la combinaison qui prend naissance est plus petit que le volume du corps primitif, bien qu'à la fin, même dans ce cas, la transformation soit lente; mais quand la combinaison nouvelle est plus volumineuse que le corps primitif, elle s'étend à sa surface et protège la partie intérieure contre toute attaque extérieure.

Comme c'est précisément ici le cas dans l'action du chlore sur l'hydrate de chaux, il admet cet enveloppement comme cause de la présence de l'hydrate de chaux libre.

Richters et Juncker admettent la même origine pour le chlorure de calcium que Gœpner, et ils en ajoutent deux autres :

1° La décomposition partielle possible dans les chambres mêmes du chlorure sous l'influence de l'humidité :

$$2CaO\,Cl = Ca\,Cl + CaO\,ClO;$$

2° La décomposition à son tour de l'hypochlorite formé, par l'influence du chlore humide qui donne du chlorure de calcium et des chlorates :

$$3CaO\,ClO = 2Ca\,Cl + CaO\,ClO^5.$$

Mais comme dans un chlorure de chaux normal, malgré tous ces motifs de formation il n'y a guère que 2 à 4 pour 100 de CaCl, ils n'admettent pas la présence de la chaux inattaquée comme due à un enveloppement par CaCl, pas plus qu'à la combinaison indiquée par Frésénius d'un chlorure de calcium basique, puisque, ainsi que nous l'avons dit plus haut, les expériences de Odling ont montré que ce chlorure lui-même n'est nullement privé du pouvoir d'absorber le chlore.

Selon eux, la cause de la présence de chaux libre résiderait dans le fait observé d'abord par Graham, que l'hydrate de chaux complètement exempt d'humidité n'est pas attaqué par le chlore et par suite ne peut pas être transformé en chlorure de chaux.

Or, cette préservation de la chaux aurait lieu, qu'elle ait été sèche dès l'abord ou que, humide, son eau lui ait été enlevée par un corps hygroscopique quelconque mélangé avec elle. Comme le chlorure de calcium est très peu abondant, ce n'est pas lui qui peut être la cause de l'absorption de l'eau nécessaire à la réaction, mais ce serait le composé CaOCl lui-même qui, tout en ayant un pouvoir hygrométrique inférieur au chlorure de calcium (dans le rapport de 1 à 5), se trouve bientôt en quantité suffisante pour absorber l'excès d'eau de la chaux encore non transformée et la préserver à partir de ce moment de toute attaque ultérieure.

Cette manière de voir ne nous paraît appuyée d'aucune preuve, et son point de départ est très sérieusement contesté par Kolb, Lunge et Schäppi, qui ont prouvé que l'hydrate de chaux sec absorbe parfaitement bien le chlore, ce qu'il est facile

de vérifier. Opl, sans admettre qu'une molécule d'eau soit nécessaire à la composition du chlorure de chaux, attendu que Wilms et Gœpner ont donné des analyses de chlorures n'en contenant que 1/4 de molécule, reconnaît cependant que l'eau est indispensable à la stabilité de ce corps. Ainsi, un chlorure de chaux de la composition suivante :

Chlore	38,77	100,00
CaO combinée	30,58	
CaO libre	14,58	
Eau	16,07	

fut conservé pendant trois jours sous une cloche hermétiquement fermée sur de l'acide sulfurique concentré et à la température ordinaire. Au bout de ce temps il perdait 10 pour 100 de son poids et sa composition était alors :

Chlore	38,70	100,00
CaO combinée	30,52	
CaO libre	21,33	
Eau	9,45	

ce qui décompose la perte de 10 pour 100 en

Chlore	3,94	10,00
Eau	6,06	

et en ce moment le chlorure de chaux renfermait moins d'eau que la formule $CaOCl,HO$.

1 molécule d'eau entière ne serait, d'après cela, pas indispensable à l'existence d'un chlorure de chaux; mais, d'un autre côté, il y a eu décomposition partielle du chlorure de chaux primitif, ce qui prouve la nécessité de l'eau pour la stabilité des chlorures.

Il faut remarquer aussi qu'à mesure que les proportions de l'eau diminuaient, celles de la chaux libre augmentaient. Cette influence de l'eau sur la proportion de chaux libre se remarque encore autrement :

Si, comme l'a démontré Scheurer-Kestner, dans une chambre à chlore on analyse séparément le chlore de la couche superficielle, celui du centre et celui du fond, on observe de grandes différences dans leur composition. Les couches supérieures et périphériques sont beaucoup plus riches en eau que les couches inférieures et centrales. Or, comme l'hydrate de chaux employé contenait partout la même quantité d'eau, il faut qu'il y ait eu déplacement de ce liquide. Par suite de la chaleur développée par l'absorption du chlore, l'eau s'est vaporisée dans les couches centrales et est venue se condenser dans les couches périphériques plus froides. A mesure que l'eau augmente, nous voyons l'hydrate de chaux diminuer de plus en plus. Si donc on veut obtenir du chlorure de chaux avec peu d'hydrate de chaux libre, il faut y faire arriver beaucoup d'eau. Si au contraire on lui retire de l'eau, la dose de chaux augmente.

L'ensemble de la chaux et de l'eau nécessaire pour la stabilité de CaOCl augmente avec la température; donc, un chlorure de chaux préparé à une température élevée sera toujours plus faible.

On ne peut retirer au chlorure de chaux ces deux éléments à la fois, et c'est ce qui confirme l'opinion de Kolb, qui, en outre de la combinaison CaOCl, fait entrer dans la constitution de l'élément décolorant, de l'hydrate de chaux et de l'eau, comme nous l'avons déjà vu par la formule

$$2(CaO.HO,Cl) + CaOHO,$$

qui représente le chlorure de chaux type à l'état sec, et dont on ne peut distraire aucune des parties constituantes (pas même le terme CaOHO) sans produire une rupture d'équilibre.

Dans l'industrie, on ne cherche pas même à atteindre ce degré de saturation et ce titre élevé 123°, car, quoique en présence d'un excès de chlorure le chlore type puisse se conserver intact à basse température et l'excès de chlore n'ayant plus aucune action sur CaOHO libre, ce chlorure riche aurait, dans les conditions courantes de température, trop peu de stabilité à cause même de cette grande richesse.

III

Admettant donc la formule ci-dessus comme représentant le principe décolorant du chlorure de chaux sec, nous allons maintenant étudier comment il se comporte lorsqu'on le met en présence de l'eau. Sur ce point, du reste, les avis se trouvent beaucoup moins divisés, et presque tous admettent qu'en présence de l'eau il y a dédoublement du principe actif en hypochlorite de chaux et chlorure de calcium. C'est ainsi que, d'après la théorie de Kolb, nous aurons :

$$\underset{\text{Chlorure sec}}{[2(CaO.HO,Cl) + CaO,HO]} = [\underset{\text{Soluble}}{CaOClO + CaCl + 2HO}] + \underset{\text{Insoluble}}{CaOHO.}$$

Il y a lieu de faire observer qu'en réalité l'analyse indique toujours une quantité d'environ 0gr,50 à 0gr,70 par litre de chaux dissoute en excès sur cette formule; mais c'est là un fait tout naturel, dû seulement à la solubilité dans l'eau de la chaux précipitée. En dehors de cette différence facile à expliquer, les résultats d'analyse confirment complètement la composition

$$CaOClO + CaCl + Aq$$

d'un chlorure de chaux liquide.

En effet, dit Kolb, si ce chlorure de chaux dissous restait une simple combinaison de chaux et de chlore, que la solution soit saturée ou non, les dosages du chlore actif et du chlore total devraient toujours donner une concordance parfaite entre eux, ce qui ne se vérifie pas.

Si, au contraire, c'est un simple mélange, comme le pensaient déjà Balard et Gay-Lussac, l'eau qu'on saturera de chlorure de chaux, se saturera isolément de chacun des 2 corps, chacun avec sa solubilité respective, et il est fort probable qu'il en résultera une dissolution en proportions inégales, et par suite un désaccord entre

les deux modes de dosage, ce qui a lieu en effet. Ainsi, un chlorure de chaux contenant

Chlore actif,	34,3	100,00
Chlore inactif,	0,1	
CaO,	49,1	
HO,	16,5	

a donné une solution saturée contenant par litre :

Chlore actif.	73,1
Chlore total.	218,2

chiffres tout différents, ne pouvant s'expliquer qu'en traduisant les résultats chlorométriques obtenus en ClO :

$$\begin{bmatrix}44{,}7 \text{ ClO.}\\ 28{,}8 \text{ CaO.}\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}181{,}4 \text{ Cl.}\\ 102{,}2 \text{ Ca.}\end{bmatrix}$$

ce qui indique en même temps une grande différence de solubilité entre CaOClO et CaCl.

Cette démonstration de Kolb prouve d'une façon aussi concluante que possible la décomposition par l'eau du composé constitutif du chlore sec, décomposition dont la chimie présente du reste d'autres exemples, tels que :

$$2AzO^4 + Aq = AzO^3 + AzO^5 + Aq.$$

Réaction bien connue et parfaitement admise.

Pour être complets donnons également l'explication du phénomène par Gœpner, pour qui le chlorure de calcium, préexiste dans le chlorure de chaux bien que comme élément étranger. Mis en contact de l'eau, le chlorure de chaux laisserait dissoudre en premier son chlorure de calcium, qui est le plus soluble, et dans la sursaturation la dose de CaCl augmenterait plus vite que celle de CaOClO. Mais, outre que Gœpner n'admet pas cet hypochlorite de chaux, même dans les solutions de chlorure de chaux, il faudrait supposer aussi dans celui-ci une très grande quantité de chlorure de calcium, ce qui n'est pas.

Ce qui, au contraire, constituerait une raison importante en faveur de la décomposition, serait le dégagement d'acide hypochloreux dans la décomposition par les acides, mais nous avons vu plus haut que, par suite de réactions secondaires, il est dangereux d'admettre ce fait comme faisant preuve à lui seul.

Richters et Juncker, pour se faire une opinion, ont bien vu qu'il était nécessaire de compléter cette observation pour la rendre probante. Ils prirent 50 centimètres cubes d'une solution de 50 grammes par litre d'un chlorure de chaux contenant 34gr,6 0/0 de composé actif et distillèrent, après les avoir mélangés avec 19cc,5 acide sulfurique 1/2 normal, quantité ne permettant pas que tout l'hypochlorite qui pouvait exister dans le produit fût décomposé.

Analysant le produit distillé, ils constatèrent que la liqueur contenait presque uniquement de l'acide hypochloreux.

Dans le même mélange, après 2 heures de repos, il se déclara une odeur de chlore bien nette qui augmentait toujours d'intensité, et dans le liquide on

constatait en effet ce gaz à côté de l'acide hypochloreux. Enfin, en distillant après 2 jours de contact toujours ce même mélange, l'analyse ne trouvait plus que du chlore presque seul, et dans le résidu on constatait sur 10 centimètres cubes 0gr,25 de chlorate de potasse, alors que la solution primitive de chlorure de chaux en était exempte.

Il a donc dû se passer la réaction :

$$5CaOClO + 4SO^3HO = 4CaOSO^3 + 4HO + CaOClO + 4ClO,$$

et ensuite

$$CaOClO + 4ClO = CaOClO^5 + 4Cl.$$

Présentée ainsi, la présence en solution d'hypochlorite n'est plus douteuse, et par suite la décomposition du composé actif du chlorure de chaux sous l'influence de l'eau en

$$CaCl + Ca\acute{O}ClO$$

est pleinement confirmée.

IV.

Examinons pour terminer quelles sont les causes qui, dans un chlorure de chaux du commerce, font varier la dose du chlore actif après un temps plus ou moins long et produisent quelquefois leur décomposition spontanée. Mais faisons remarquer tout d'abord que certaines influences sont complètement différentes pour le chlorure sec et pour le chlorure liquide.

Chlorure de chaux sec. — Pour le chlore sec, la décomposition peut être due à la réaction de ses éléments constitutifs, à la chaleur et à la lumière. Le chlore en excès comme nous l'avons vu, l'oxygène et l'azote de l'air, n'ont aucune action sur lui, mais l'acide carbonique et la vapeur d'eau réagissent au contraire avec énergie.

Nous avons déjà dit plus haut que le chlorure de chaux sec est un corps très hygroscopique qui attire facilement l'humidité de l'air en s'échauffant, et qu'une fois humide l'acide carbonique réagit très énergiquement sur lui en dégageant du chlore :

$$(2CaOHO.Cl + CaOHO) + 3CO^2 = 3HO + 3CaOCO^2 + 2Cl.$$

D'après Opl, l'influence de la chaleur varie beaucoup, suivant qu'elle est accompagnée ou non d'humidité. Ainsi, en chauffant à 100° un chlorure exposé sur de l'acide sulfurique, il constata une perte de 11 pour 100 de chlore actif :

$$CaOCl = CaO + Cl.$$

En poussant la température plus haut, le dégagement de Cl était accompagné d'oxygène.

Lorsqu'au contraire il chauffait le chlorure, et cela même très peu mais dans une atmosphère saturée d'humidité, la décomposition se faisait avec dégagement d'oxygène seul sans aucune trace de chlore :

$$CaOCl = CaCl + O.$$

Et il y avait production secondaire de chlorate, comme l'a montré Kolb également :

$$6(CaOCl) = CaOClO^5 + 5CaCl.$$

L'action de la lumière est assez analogue à celle de la chaleur, mais plus lente et moins énergique. Ainsi, d'après Kolb, il faut 15 jours d'insolation pour que 100 grammes de chlorure contenant 35gr,2 de chlore actif donnent une transformation de 2gr,9 de chlore en chlorate. Il y a perte de titre et dégagement d'oxygène à l'état d'ozone.

Telles sont les actions des principaux agents.

Voyons maintenant quelles sont les modifications du chlorure de chaux sec quand il se décompose spontanément.

Voici l'opinion de Opl à ce sujet : lorsque du chlorure de chaux embarillé dans des tonneaux commence à se décomposer, on remarque une odeur de chlore; le contenu des tonneaux devient plus ou moins humide. Il se ramasse en grumeaux. Les fûts dont le bois est toujours fort attaqué paraissent se gonfler. Ils augmentent de poids et perdent de titre. La perte, d'après analyse, se compose surtout d'oxygène qui s'est dégagé et de chlore dont on a constaté l'odeur.

Ce sont là des faits de même ordre que ceux de la décomposition par la chaleur, et comme c'est surtout en été que l'on constate le plus souvent des cas de décomposition spontanée, il y a lieu de croire que dans ce phénomène la chaleur joue un rôle très important. Néanmoins la chaleur atmosphérique est insuffisante pour être considérée comme seule cause, et il doit y en avoir une autre dans les réactions mutuelles des éléments du chlorure. On a remarqué que lorsqu'on ouvre les chambres à chlore, la température qui, à l'intérieur, est à un ou deux degrés près la même que celle de l'air ambiant, s'élève peu à peu, et le fait semble dû à l'humidité absorbée par le chlore sec.

Nous avons constaté en effet, plus haut, que pendant la chloruration, il se fait des couches inégales dans les chambres, les unes plus aqueuses, les autres moins, et qu'il y a déplacement de l'eau d'hydratation. Or, au défournement et à l'entonnage, ces différentes couches se mélangent et mettent en contact des parties sèches et des parties humides. Il se fait alors un nouveau partage de l'eau qui est absorbée par les portions sèches avec dégagement de chaleur.

On a observé des élévations de température de 19 à 25° au-dessus de celle de l'atmosphère. Une pareille augmentation de température venant à se produire au moment des fortes chaleurs de l'été, on comprend facilement la possibilité d'une décomposition spontanée de la masse.

Cet échauffement dû au mélange est surtout sensible au premier retournement. Un second a moins d'effet et un troisième presque plus. La propriété de s'échauffer par agitation se perd pour ainsi dire et finit par disparaître tout à fait. Au contraire, on a constaté que du chlorure mal mélangé, empaqueté dans des tonneaux, se maintient souvent l'été pendant des semaines à une température de 44°. Pour étudier cette cause de décomposition, on a analysé l'air d'un flacon bien bouché dans lequel du chlorure de chaux qu'on y avait introduit immédiatement après la sortie de la chambre s'était échauffé par simple mélange à 33°. On a trouvé dans cet air 24 pour 100 d'oxygène, ce qui prouve que déjà, à cette température, on a $(2CaOHO.Cl + CaOHO) = 3HO + 6CaCl + 6.O$. Le chlorure de calcium formé en

même temps étant plus hygroscopique que le principe actif lui-même, va à son tour lui enlever l'eau nécessaire à sa constitution et dégagera du chlore gazeux. Cette décomposition se propagera ainsi avec production secondaire de chlorate de chaux, et tout le chlorure de chaux, finira par se transformer en une masse onctueuse et granulée.

Il y a de plus augmentation de chaleur pendant la décomposition, car la transformation du chlorure en chlorate exige non seulement de la chaleur, mais elle en dégage, en sorte que lorsqu'une molécule se transforme en chlorate, elle dégage assez de chaleur pour transformer à son tour sa voisine ou même plusieurs de ses voisines. Ce phénomène sera donc une seconde cause de la continuation de la décomposition.

Quelquefois, d'après Lunge et Schappi, lorsque la température s'élève suffisamment, le chlorate lui-même peut se décomposer avec détonation et production d'une grande quantité d'oxygène,

$$CaO\,ClO^5 = Ca\,Cl + 6\,O,$$

comme c'est le cas dans les barriques que l'on voit faire explosion.

Enfin, dans la préparation même du chlorure de chaux, l'absorption du chlore par la chaux produit aussi un dégagement de chaleur. Scheurer-Kestner a étudié tout spécialement cette question dans une série d'essais où il a observé les élévations de température à différentes hauteurs dans la couche de chaux qui recouvre le sol des chambres. Il a constaté qu'en marche normale et avec du chlorure convenablement refroidi, cette température peut atteindre 55° impunément et que cette chaleur est même favorable à l'absorption du chlore. Mais si l'admission du chlore a lieu en grand excès, la température peut dépasser ce degré et aller jusqu'à 80° et 90° ce qui produirait des réactions secondaires. Il faut donc ne faire arriver le chlore que lentement, sinon on s'expose à produire des chlorates, et maintenir dans les chambres la température la plus basse possible au moyen de courants d'air et d'abris contre le soleil; de plus, au défournement, mélanger plusieurs fois le chlorure de chaux et laisser l'augmentation de température se perdre avant de l'enfermer dans les tonneaux.

Chlorure de chaux liquide. — A l'inverse du chlore sec, une des principales causes de décomposition du chlore liquide, et cela en fabrication même, est la présence du chlore en excès. En effet, nous avons ici non plus le composé particulier, constituant le principe actif du chlore sec, mais un mélange de

$$CaOClO + CaCl,$$

en solution dans l'eau, lequel sous l'influence d'une arrivée de chlore en excès donne lieu à la réaction suivante :

$$4Cl + 2\,(CaO\,ClO + CaCl) = 4CaCl + 4ClO.$$

Il se forme du chlorure de calcium et il y a mise en liberté d'acide hypochloreux.

Mais ce qui est plus grave, la décomposition ne s'arrête pas là, et si on supprime l'arrivée de chlore, la décomposition se poursuit d'elle-même jusqu'à ce que toute la masse soit transformée.

En effet, l'acide hypochloreux mis en liberté réagit comme l'ont prouvé Richter et Juncker sur l'hypochlorite de chaux non décomposé, et dès lors nous aurons :

$$(CaO\,ClO + CaCl) + 4ClO = CaCl + CaO\,ClO^5 + 4Cl,$$

avec dégagement de chlore équivalents pour équivalents, et ceux-ci agiront à leur tour comme le chlore primitif en excès; en définitive, il ne restera plus qu'une solution de chlorure de calcium et de chlorate de chaux présentant une forte acidité avec tous les caractères d'une simple solution d'acide hypochloreux. Cette décomposition, une fois commencée, va très rapidement et s'effectue avec forte élévation de température.

La chaleur seule peut décomposer également le chlorure de chaux liquide, mais l'action est beaucoup moins énergique que sur le chlorure sec. Ainsi, lorsqu'il n'est pas trop concentré, on peut le faire bouillir pendant plusieurs heures sans le modifier sensiblement. Ce n'est que lorsqu'il est très dense qu'il se décompose en chlorate avec dégagement d'oxygène plus ou moins mélangé de chlore.

Une solution de chlorure de chaux non filtrée se colore en rose par l'ébullition, par suite de la formation d'acide ferrique au moyen de l'oxydation par le chlorure, de l'oxyde de fer contenu dans la chaux employée. Elle se décompose aussi un peu plus rapidement qu'une solution filtrée. D'après Kolb, l'insolation donne avec le chlorure liquide une altération très sensible. Un échantillon exposé pendant six jours aux rayons du soleil donnait de nombreuses bulles montant à la surface du liquide, qui perdait 1.18 pour 100 d'oxygène sous forme d'ozone. Pendant ce temps il y avait transformation partielle en chlorite. La présence de l'acide chloreux se reconnaît très facilement à la belle couleur jaune d'or que les acides affaiblis communiquent à la dissolution d'un chlorite et à la décoloration immédiate de l'indigo, même en présence d'un grand excès d'acide arsénieux. Cette formation se produit probablement suivant l'équation :

$$2(CaO\,ClO + CaCl) = 3CaCl + CaO,ClO^5.$$

L'insolation des bains de chlorure dans le blanchiment des tissus peut donc avoir sur ces derniers une influence toute particulière et probablement des plus nuisibles.

Indiquons, pour terminer, une cause de décomposition tout accidentelle qui se rencontre quelquefois dans l'industrie. Il arrive en effet que du chlore liquide, mis en bouteilles avec un degré tout à fait convenable, ne marque plus que 0° chlorométrique après un certain temps quelquefois très court, et cela sans qu'il y ait eu la moindre cause apparente de décomposition.

Ce fait provient le plus souvent de ce que les touries, même rincées plusieurs fois, dans lesquelles on a mis le chlore, avaient déjà servi à d'autres transports, à celui d'acide muriatique ou sulfurique par exemple. Dans ces conditions, la poterie semble imprégnée profondément de ces liquides, à tel point qu'un excellent lavage ne l'en débarrasse pas toujours, et une fois la bouteille remplie de chlore liquide, on a la réaction

$$ClO + HCl = HO + 2Cl.$$

Le chlore mis en liberté se trouve en présence de chlorure liquide clair, ne con-

tenant que très peu d'hydrate de chaux libre, c'est-à-dire la faible quantité qui peut se dissoudre dans l'eau. Celle-ci est bien vite saturée, et à partir de ce moment on a la suite de décompositions que nous avons signalées plus haut, et ce n'est pas une quantité de chlore correspondante à l'acide de la bouteille qui se détruit, mais bien la bouteille tout entière.

Le liquide restant a conservé une partie de son degré Baumé, mais ne titre plus rien comme degré chlorométrique. Ce fait a été découvert par J. Hochstetter. C'est là comme stabilité un des inconvénients du chlorure de chaux liquide que ne présente pas l'eau de Javel. Celle-ci peut être additionnée de telle quantité de soude libre que l'on désire pour assurer sa conservation, tandis que le chlorure liquide ordinaire, une fois l'eau arrivée à faible degré de saturation d'hydrate de chaux, en mettrait-on à dessein un excès considérable, il se déposerait simplement au fond des réservoirs sans se dissoudre davantage.

FABRICATION DES CHLORURES DE CHAUX.

Chlore sec. — Après avoir étudié en détail les propriétés du chlorure de chaux, nous allons examiner maintenant son mode de préparation et les différents appareils employés dans ce but. L'absorption du chlore par la chaux s'effectue dans de grandes chambres sur le sol desquelles on étend la chaux en couche d'une dizaine de centimètres environ. Anciennement les chambres employées se faisaient en maçonnerie et étaient garnies à l'intérieur de dalles en pierre de 8 centimètres horizontales, formant une série de rayons superposés de $2^m,50$ sur $2^m,50$, distants entre eux de 50 centimètres environ et disposés en forme de chicane de manière à forcer le chlore arrivant par le haut à circuler successivement au-dessus de chaque rayon jusqu'à absorption complète. Ces chambres présentaient sur la façade une porte servant à l'enfournement de la chaux et au défournement du chlore terminé. Ces portes étaient en bois doublé de plomb et pouvaient être maintenues fermées au moyen de vis de pression.

Après avoir chargé les différents rayons d'une quantité de chaux éteinte variant avec leur étendue, ici 500 kilogrammes environ par chambre, on étendait les couches avec un râteau de façon à en régulariser l'épaisseur et à les couvrir de sillons augmentant la surface d'absorption. On fermait alors la porte, que l'on lutait avec soin, et l'on faisait arriver le chlore lentement au moyen d'un tuyau incliné vers les appareils de production, afin d'éviter l'arrivée d'eau condensée dans les chambres. Le chlore arrive pendant 36 à 48 heures et la vitesse d'afflux varie beaucoup suivant le degré d'avancement de la chambre : ainsi la plus grande quantité arrive en 12 heures tandis que le reste prend presque le double de temps. Lorsqu'une chambre est terminée, ce que l'on sait par expérience, on la laisse encore fermée pendant 24 heures pour que tout le chlore soit absorbé. Enfin, après 3 jours depuis le chargement, on ouvre les portes et on laisse échapper dans l'air le chlore qui pourrait encore rester. Les ouvriers se retirent pendant ce temps, et lorsqu'ils reviennent plus tard, ils font tomber le chlorure d'un étage sur l'autre jusqu'en bas, où on le recueille dans des caisses placées sous le trou de défournement dans une sorte de cuve ad hoc. On produisait ainsi avec 500 kilogrammes de chaux éteinte

de 410 à 420 kilogrammes de chlore sec, ce qui correspondait avec l'ancien système de préparation du chlore par le manganèse natif à 35 kilogrammes de chlore sec pour 100 kilogrammes d'acide muriatique employé.

Ces chambres de maçonnerie étaient toujours accouplées à 6 ou 8 dans un même massif, et quoique plus faciles à construire, moins coûteuses que les chambres en plomb, on a dû les abandonner, parce qu'elles s'échauffaient trop facilement faute de surfaces de refroidissement suffisantes quand on ne marche pas toujours avec la plus grande lenteur.

CHAMBRES EN PLOMB.

Les chambres en plomb qui les ont remplacées sont de grandes capacités parallélipipédiques, identiques comme construction à celles à acide sulfurique, avec cette différence toutefois qu'on les fait plus petites (100 mètres carrés de surface, 5 mètres × 20 mètres environ) et surtout plus basses ($1^{m},90$), de façon à ce que les ouvriers puissent s'y tenir debout, sans pour cela augmenter trop la capacité, ce qui nuirait au refroidissement. Ici, du reste, les questions de masse n'ont pas d'importance comme pour l'acide sulfurique, la quantité de chaux d'absorption étant de toute façon limitée par l'épaisseur pratique de la couche de chaux éteinte qui recouvre le sol.

En Angleterre, ces chambres sont quelquefois en plein air avec plafond incliné ou bombé pour l'écoulement de la pluie; mais l'été, ce système peut avoir des inconvénients.

Elles se construisent en établissant sur un plancher ordinaire une charpente extérieure en bois qui supporte les parois de plomb. Le ciel est soutenu par des attaches soudées sur le plomb et pendues à des solives reposant sur les parois verticales ou sur la toiture elle-même. Le sol est en plomb également pour assurer l'étanchéité de la chambre, mais comme il serait rapidement abîmé par les ouvriers en marchant et en travaillant journellement avec des pelles, on le recouvre soit d'asphalte artificiel, soit de briques posées au ciment, soit de simples dalles posées à sec sur une couche de sable. Ce dernier système, plus coûteux il est vrai que les autres, est incontestablement le meilleur et permet toutes réparations avec la plus grande facilité. Sur chacun des petits côtés de la chambre, deux larges portes à charnières faites en bois recouvert de plomb et opposées l'une à l'autre permettent d'introduire la chaux, de sortir le chlorure terminé et d'établir au besoin un bon courant d'air avant l'entrée des ouvriers. Au lieu de sortir le chlore sec par les portes, un bon système, lorsque les circonstances le permettent, est de ménager dans le sol de la chambre une ouverture de défournement par laquelle on vide la chambre directement dans des wagonnets que l'on conduit à la salle d'embarillage.

On met le plus souvent plusieurs chambres en communication, afin de produire l'absorption du chlore d'une façon méthodique. Le chlore arrive alors par un tuyau muni d'une capsule hydraulique permettant d'établir, de régler ou d'arrêter le courant gazeux dans le haut de la chambre. Dans le bas et à l'angle opposé se trouvera le tuyau de communication avec la chambre voisine, de sorte que le gaz, forcé de traverser diagonalement toutes les chambres réunies entre elles, avant de pouvoir s'échapper par la colonne d'air que porte chaque chambre et qui peut

être à volonté fermée ou ouverte au moyen d'un chapeau à joint hydraulique. On fait arriver le chlore dans la chambre la plus vieille pour sortir par une chambre vierge nouvellement enfournée. Le gaz qui sort ne doit plus être alors que de l'air entraîné. Le ciel de la chambre présente encore une ouverture dont nous n'avons pas parlé, fermée en temps ordinaire, mais que l'on peut découvrir pour jeter de la chaux par le trou lorsque, sur le point d'entrer pour défourner, on voit par des regards ménagés à dessein que l'atmosphère de la chambre est encore verte et par conséquent chargée de chlore. Dans un compartiment de la dimension indiquée, on charge en une fois 3000 à 3500^k de chaux éteinte, soit en moyenne 33^k de chaux par mètre carré, et l'on obtient 4500 à 5000^k de chlore sec.

L'absorption du chlore dans les chambres se fait suivant les cas en une ou plusieurs fois, avec ou sans retournement intermédiaire de la couche ; mais il est toujours prudent d'aller un peu plus haut que le degré voulu, car au défournement, lorsque le chlore est mis en barriques, il marque 3 ou 4 degrés environ de moins que dans la chambre. Cette diminution de titre est due en majeure partie à une absorption d'humidité de l'air, et elle est compensée par conséquent par une augmentation de poids des fûts. Ainsi, pour avoir en barriques 110°, il faut toujours monter à 114° ou 115°. Cependant, si l'on fait une analyse avant et après embarillage, en tenant compte de l'augmentation de poids, on constate néanmoins une légère perte en chlore, mais elle est toujours très faible et due probablement à un peu d'échauffement.

Nous avons dit que l'on retourne quelquefois la couche de chlorure à l'intérieur des chambres pour remuer la surface, qui forme toujours une croûte un peu compacte, et faciliter l'absorption du chlore.

Pour cela, lorsqu'après avoir ouvert les portes, l'air est devenu respirable dans la chambre, les ouvriers y entrent en enroulant autour de leur tête, devant la bouche et le nez, d'épais bandeaux de flanelle qui retiennent la poussière du chlorure de chaux, et ils retournent avec des pelles en bois toute la charge de la chambre. Ce travail est toujours assez pénible, et on a cherché divers systèmes permettant de le supprimer tout en multipliant les retournements. C'est ainsi qu'à l'origine on avait des tonneaux rotatifs dans lesquels se faisait le chlorure de chaux en les chargeant de chaux éteinte et faisant arriver le chlore par un tuyau central percé de trous. Mais ce système beaucoup trop ramassé a dû être abandonné par suite de l'échauffement qui s'y produisait.

Depuis, on a fait des chambres avec râteaux intérieurs se manœuvrant du dehors. Il existe en France des chambres en plomb circulaires dans lesquelles se trouvent disposés des tourniquets actionnés mécaniquement par le haut et dont les bras peuvent remuer le chlorure pendant l'arrivée même du chlore. Cette disposition a du bon, mais, outre qu'elle est encore assez dispendieuse, on n'a pas toujours constaté une augmentation sensible de rendement.

Dans plusieurs usines françaises, les chambres en plomb sont faites sur le modèle des anciennes chambres en maçonnerie, mais avec deux étages seulement de 0^m,40 de hauteur. L'étage intermédiaire est généralement fait avec des dalles en pierres calcaires, ardoises ou autres. Les ouvriers n'entrent pas dans ces chambres comme dans celles de 1^m,90 de hauteur, mais le travail se fait de l'extérieur avec des râteaux et par une série de portes qui se trouvent sur l'une des faces.

Signalons encore, comme disposition particulière, le système de chambres usitées quand il faut employer du chlore très dilué, comme dans le procédé Deacon par exemple. Pour arriver à l'absorber dans cet état, les chambres doivent présenter une énorme surface, aussi les fait-on à étages, dans le genre des anciennes chambres à rayons en maçonnerie. On les construit comme ces dernières en larges dalles d'ardoise, mais les tablettes sont beaucoup plus nombreuses. On en met jusqu'à 16 les unes au-dessus des autres, ce qui permet d'arriver à une hauteur de couche totale de $1^{m},60$. L'inconvénient est le prix élevé de ces chambres, ainsi que la difficulté d'avoir des joints bien étanches empêchant des rentrées d'air; à la sortie des gaz épuisés se trouve en effet installé un aspirateur indispensable pour faire circuler les gaz à travers les divers appareils de ce procédé, et si les chambres présentent les moindres joints, on a aussitôt des arrivées d'air qui viennent diluer encore le mélange de chlore déjà assez étendu par lui-même.

Après avoir indiqué les divers systèmes de chambres employées, disons un mot de la chaux qu'on y charge. La nature de la chaux a en effet beaucoup d'importance dans cette fabrication, tant par sa nature physique que par sa composition chimique. On doit rechercher les chaux les plus pures, exemptes de fer, d'alumine, de magnésie et de silice autant que possible. Le fer colore en effet le chlorure de chaux en jaune, ce qui le déprécie, la blancheur du produit étant toujours demandée. L'alumine produit des dissolutions restant longtemps troubles; la magnésie, par la formation de chlorures très déliquescents, donne un produit toujours humide; la silice enfin abaisse inutilement le titre du chlore sec.

La cuisson a également une grande influence, par suite des incuits qu'elle laisse dans la masse, et nous avons vu plus haut le rôle des carbonates pendant la chloruration. Une chaux convenable ne doit jamais renfermer plus de 2 pour 100 de $CaOCO^2$.

De plus, certaines qualités physiques encore inexpliquées donnent des chlorures préférables à d'autres, se déposant plus rapidement, etc.

Une chaux grasse qui s'éteint facilement absorbe plus facilement le chlore que la chaux maigre dont la poussière est toujours grenue. Une chaux des plus renommées est celle qui provient des calcaires des environs de Rouen. Celles du Nord sont trop ferrugineuses. On se sert aussi avec avantage du calcaire de Bruxelles.

L'extinction de la chaux doit se faire avec de grands soins. Lorsqu'elle arrive, la chaux est mise en grands tas que l'on arrose à très grande eau à mesure que le tas se forme. Au besoin on renouvelle l'aspersion. Lorsque le tas est terminé, on le laisse au repos pendant 10 jours au moins, pour que la chaux s'éteigne à fond. Au bout de ce temps, elle présente l'aspect d'une farine blanche et sèche que l'on blute à travers un tamis très fin pour enlever les incuits et les parties mal éteintes. La chaux renferme alors un certain excès d'eau sur les 24.3 p. 100, eau de constitution d'après la formule CaO,HO. Cet excès d'eau peut varier de 5 à 10 p. 100 pour se trouver dans de bonnes conditions.

Après blutage, la chaux doit être employée sans traîner longtemps à l'air, pour qu'elle ne se carbonate pas trop.

CHLORURE LIQUIDE.

Le chlore liquide se produit en faisant agir directement le chlore gazeux sur un lait de chaux. L'opération se fait dans des auges en maçonnerie de 3 à 4 mètres cubes de capacité, dans lesquelles sont disposés des moulinets actionnés par des courroies et destinés à maintenir tout le temps en suspension la chaux qui tend à se déposer. Ces bacs sont fermés par des couvercles creux de même capacité que l'auge elle-même. Ces couvercles en bois doublés de plomb ou simplement en tôle présentent d'un côté une charnière et de l'autre peuvent être levés au moyen d'une chaîne à contrepoids passant sur un treuil. Pendant la marche, le couvercle est abaissé sur la cuve et le joint parfaitement luté à l'argile ainsi que les axes des deux moulinets.

Sur le côté, une échancrure permet l'arrivée du chlore par un gros tuyau muni d'un barillet hydraulique. Ce tuyau débouche à la surface du liquide ; il n'y a donc pas barbotage, mais le liquide constamment remué par les moulinets retombe des bras, en pluie, dans l'atmosphère de chlore qui remplit le couvercle.

Pour charger l'appareil, on introduit 450 kilogr. de chaux éteinte en poudre et 3000 kilogr. d'eau, puis on abaisse le couvercle, qu'on lute. On fait alors arriver le chlore et on embraye les moulinets qui, ramenant toujours la chaux, renouvellent ainsi la surface du liquide. Lorsque l'opération approche de la fin, au moyen d'un siphon muni d'un caoutchouc et d'une pince, on prend fréquemment des échantillons et on titre le chlorure obtenu. Une fois arrivé au degré voulu 15°, on doit arrêter le courant de chlore, avant que toute la chaux ne soit dissoute, car si on dépassait ce point on aurait facilement une décomposition, suivant ce que nous avons montré en parlant de l'action du chlore en excès sur le chlorure liquide. Le chlore doit arriver lentement pour éviter que la température ne s'élève au delà de 30 à 35°.

Lorsque l'opération est terminée, on laisse reposer la masse un moment, puis on la coule dans des citernes cimentées où le liquide s'éclaircit par dépôt. Lorsqu'il est parfaitement limpide, on le soutire dans une 2e série de réservoirs où il est emmagasiné.

Au lieu de bacs à moulinets, on emploie aussi maintenant des appareils plus volumineux, analogues à ceux qui servent pour la fabrication des chlorates, c'est-à-dire de grands cylindres doublés de plomb avec brassoir vertical mécanique.

Dans la fabrication très simple, comme on le voit, du chlore liquide par les moulinets, on consomme toujours plus de chaux qu'il n'en faut réellement ; car il y a toujours une partie de la chaux qui n'agit pas et reste inutilisée au fond des bacs. Malgré cela, l'utilisation est beaucoup meilleure qu'en faisant d'abord du chlore sec pour le dissoudre ensuite dans l'eau.

CHLOROMÉTRIE

Les chlorures de chaux du commerce sont toujours vendus à l'analyse, au degré chlorométrique ou degré Gay-Lussac. Un bon chlorure sec doit titrer environ 110 degrés chlorométriques, ce qui en France veut dire que 1 kilogr. de ce chlorure de chaux décolore à l'égal de 110 litres de chlore gazeux, quoique en réalité il en contienne plus.

En Angleterre, la base n'est pas la même. Le degré indique, au lieu du volume, le poids de chlore qui agit 0/0 ; ainsi, un chlore sec titrant 100° français contient 100 litres de chlore actif par kilog., soit 10 litres dans 100 grammes, ce qui correspond (le poids du litre de chlore étant 3g,169) à 10 litres $\times$ 3.169 $=$ 31 gr. 69, le titre anglais sera 31°,69, ce qui veut dire que 100 grammes de ce chlorure décolorent à l'égal de 31 gr. 69 de chlore libre, ce que l'on traduit plus simplement en disant qu'il contient 31.69 p. 100 de chlore actif.

Pour les chlorures liquides, le degré Gay-Lussac ne se rapporte pas au poids, mais au volume; ainsi, lorsqu'un chlore titre 15° chlorométriques, on entend par là que 1 litre de ce chlorure décolore à l'égal de 15 litres de gaz chlore. De même, le degré chlorométrique anglais ou allemand sera le nombre de grammes de chlore actif contenu dans 100 centimètres cubes de ce chlorure liquide, quelle que soit sa densité. Ceci bien admis, nous allons examiner comment s'obtient le degré chlorométrique et sur quel principe repose la méthode de dosage de Gay-Lussac.

On sait que si l'on traite dans l'eau un chlorure de chaux par un excès d'acide, le chlore qui se dégage décompose l'eau en présence d'un corps susceptible de s'oxyder, s'unit avec l'hydrogène en donnant HCl et fixe l'oxygène sur le corps oxydable. Dans cette réaction, l'oxygène fixé est proportionnel au chlore actif et la méthode de dosage consiste précisément à déterminer dans les conditions indiquées le degré d'oxydation obtenu et à le traduire en degré chlorométrique correspondant.

Comme corps oxydable, Gay-Lussac avait choisi d'abord une solution titrée d'indigo. Depuis il l'a remplacée par une solution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique, à laquelle on ajoute quelques gouttes de sulfate d'indigo comme index.

La réaction a lieu d'après la formule

$$AsO^3 + 2Cl + 2HO = AsO^5 + 2HCl.$$

La liqueur titrée arsénieuse est établie de telle manière qu'elle est oxydée par son volume de chlore. Elle renferme 4gr,43 d'acide arsénieux par litre, quantité qui exige précisément un litre de chlore pour être transformée en acide arsénique. En effet, d'après la formule, 71 grammes de chlore peuvent oxyder 99 grammes d'acide arsénieux, ce qui correspond pour 3gr,169 de chlore $=$ 1 litre, à 4gr,43 AsO^3.

Pour préparer la liqueur, on prend un ballon d'un litre, on y introduit les 4gr,43 d'acide arsénieux et on les dissout dans la soude caustique ; puis on ajoute un excès d'acide chlorhydrique et on complète le litre avec de l'eau distillée.

L'indigo du commerce n'étant pas pur, pour préparer le sulfate d'indigo il faut le purifier d'abord. Pour cela on le pulvérise et on le traite à deux reprises par de l'acide sulfurique ordinaire, puis par la benzine, l'alcool et l'éther, qui le débarrassent de toutes les impuretés. On le dissout alors dans l'acide sulfurique fumant de Nordhausen, et on étend d'une certaine quantité d'eau. La dissolution ainsi préparée est conservée dans un flacon dont le bouchon est traversé par un tube qui y reste à demeure et permet de faire tomber l'indigo dans l'essai par goutte.

Voici maintenant comment se fait un titre : on mesure avec une pipette 10 centimètres cubes de la liqueur arsénieuse que l'on met dans un vase à précipité et on sait qu'ils correspondent à 10 centimètres cubes gaz chlore. On y ajoute une goutte ou deux de sulfate d'indigo qui colore la liqueur en bleu.

D'un autre côté, on pèse très exactement 10 grammes du chlorure à essayer, on les broie finement dans un mortier en verre ou en porcelaine avec peu d'eau d'abord, puis avec une plus grande quantité, et on décante le liquide dans un ballon jaugé d'un litre. On ajoute alors de l'eau et on broie à nouveau les parties grenues restées dans le mortier, on les ajoute avec le reste dans le ballon, et ainsi de suite. On rince bien le mortier et on achève de parfaire le litre avec de l'eau. On agite bien le tout et on remplit une burette du liquide ainsi obtenu ; on verse alors goutte à goutte cette solution dans l'acide arsénieux jusqu'à ce que, celui-ci étant complètement oxydé, la première goutte en excès se porte sur l'indigo et le décolore. La couleur bleue vire alors subitement au jaune ; l'essai est terminé.

Supposons qu'on ait versé $9^{cc},0$ de solution de chlorure de chaux, ils correspondent par conséquent à 10 centimètres cubes de gaz chlore. On aura donc la proportion :

$$\frac{9^{cc}\text{ Solution chlorure}}{10^{cc}\text{ chlore}} = \frac{100\text{ litres solution} = 1^{k}\text{ chlorure de chaux}}{x\text{ litres chlore}} \qquad x = 111^{lit},1$$

1 kilogr. du chlore sec analysé correspondant donc à $111^{lit},1$ de chlore gazeux, le titre chlorométique est $111^{o},1$.

Pour un chlorure de chaux liquide, on opérerait exactement de la même façon ; seulement comme il est plus faible et que la mesure se fait en volume, on prendra 100 centimètres cubes (et non 100 grammes) que l'on étendra à 1 litre. Si l'on verse par exemple $6^{cc},5$, le titre sera

$$\frac{6^{cc},5\text{ solution chlorure}}{10^{cc}\text{ chlore}} = \frac{10\text{ lit. solution} = 1\text{ lit. chlorure de chaux}}{x\text{ litres chlore}} \qquad x = 15^{lit},4$$

1 litre de chlore liquide analysé correspond donc à $15^{lit},4$ de chlore gazeux et le titre chlorométrique est $15^{o},4$.

Dans ces essais, il ne faut jamais opérer à l'inverse de ce que nous venons de dire et essayer de mettre le chlorure dans le verre à précipité pour verser la liqueur arsénieuse titrée à la burette, parce que, sous l'action de HCl en excès, le chlorure dégagerait du chlore gazeux qui ne réagirait qu'incomplètement sur la faible proportion de AsO^{3} en présence, ce qui ne se produit pas dans l'autre système, puisque, jusqu'à la dernière minute, l'acide arsénieux se trouve en excès sur le chlore introduit.

Ce dosage très facile et très exact est certainement, de tous les procédés employés, le plus répandu aujourd'hui. Si le chlorure de chaux était pur et exempt de tout autre composé chloré, son analyse se bornerait à doser le chlore par cette méthode, la chaux par les procédés ordinaires et l'eau par différence.

Nous remarquerons en effet que le procédé chlorométrique de Gay-Lussac permet, dans l'hypothèse des hypochlorites, de traduire en acide hypochloreux le poids de chlore indiqué au chloromètre.

Ainsi, supposons que le chloromètre nous indique 710 milligrammes de chlore actif. Cela peut se traduire à volonté par

$$\left.\begin{array}{l}710\ \mathrm{Cl.}\\ 560\ \mathrm{CaO}\end{array}\right\} = 2\,\mathrm{CaOCl}$$

ou bien par

$$\left.\begin{array}{l}355\ \mathrm{Cl.}\\ 200\ \mathrm{CaO}\\ 435\ \mathrm{ClO}\\ 280\ \mathrm{CaO}\end{array}\right\} = \mathrm{CaOClO} + \mathrm{CaCl.}$$

Mais lorsque l'on veut faire une analyse complète d'un chlorure, ce mode de dosage ne suffit pas à lui seul. Voici alors la méthode indiquée par Kolb.

L'ammoniaque a la propriété de transformer à chaud en chlorure de calcium une dissolution de chlorure de chaux ; il se dégage de l'azote et la réaction peut s'écrire :

$$3\mathrm{CaOCl} + \mathrm{AzH}^3 = 3\mathrm{CaCl} + 3\mathrm{HO} + \mathrm{Az}.$$

On a donc une solution ammoniacale de chlorure de calcium dans laquelle il est facile de doser le chlore en se servant des liqueurs titrées d'argent, et en employant les précautions nécessaires en pareil cas, neutralisation exacte de la liqueur, addition de chromate neutre de potasse comme index, etc.

Ces deux modes de dosage se contrôlent parfaitement l'un par l'autre lorsque le chlorure de chaux est pur.

Supposons au contraire que, par suite d'une fabrication dans laquelle le chlore gazeux est mélangé de vapeurs de HCl, le chlorure de chaux soit accompagné de CaCl. Le titre chlorométrique n'accusera pas trace de ce chlore étranger, chlore inactif, tandis que la liqueur d'argent le précipitera et par suite le dosera en même temps que le chlorure de chaux transformé par l'ammoniaque.

La différence entre le poids de chlore trouvé chlorométriquement et le poids de chlore déterminé par le procédé ammoniacal donnera donc le chlore inactif, c'est-à-dire celui du chlorure de calcium étranger. Il arrive, de plus, que le chlorure de chaux renferme du chlorate, comme nous l'avons vu. La réaction signalée par MM. Fordos et Gélis fournit alors un procédé à la fois très commode et très exact pour le doser.

L'hydrogène naissant décompose en effet l'acide chlorique ; d'après cela, si on traite le chlorate de potasse par du zinc et de l'acide sulfurique étendu, il est réduit en chlorure de potassium. Ce fait très réel se produit également avec du chlorate de chaux ; dès lors, supposons un mélange de chlorure de chaux, de chlorure de calcium et de chlorate de chaux. Le titre chlorométrique donnera le chlore actif ; le

procédé ammoniacal donnera le chlore actif, plus le chlore inactif; un troisième échantillon, traité à chaud par l'ammoniaque (qui n'a aucune action sur le chlorate de chaux), puis acidifié par SO^3HO, sera traité par quelques menus fragments de zinc. Au bout de quelques heures, le chlorate est transformé en chlorure. On dose par les sels d'argent, et en retranchant du poids de chlore ainsi trouvé le chlore actif et le chlore inactif, on aura le 3[e] élément, le chlore des chlorates.

Restent enfin les chlorites qui se rencontrent aussi quelquefois dans les chlorures de chaux.

Les chlorites ne titrent pas par la liqueur arsénieuse, mais ils sont décomposés également par l'ammoniaque à chaud. Ils sont donc contenus dans la portion de chlore inactif comme le CaCl.

Pour les doser, on prépare une liqueur chlorométrique en dissolvant 2[gr],77 hyposulfite de soude pur et sec dans 1 litre d'eau. Cette liqueur est exactement équivalente à la liqueur arsénieuse et donne le même titre quand il n'y a pas de chlorites. Si au contraire il en existe, les chlorites ne titrant pas par la liqueur arsénieuse, mais bien par la liqueur d'hyposulfite, la différence trouvée donnera par calcul l'acide chloreux.

Au moyen de ces différentes méthodes d'analyse, toutes très rigoureuses, on pourra étudier avec la plus grande facilité tous les éléments du chlorure de chaux le plus complexe et suivre au besoin toutes les phases de la fabrication ou de la décomposition de ce produit, qui rend à l'industrie des services tous les jours plus importants.

GISEMENTS DE PHOSPHATE DE CHAUX

Par M. NIVOIT

Professeur de géologie à l'École des ponts et chaussées

Historique. — La découverte de dépôts importants de phosphate de chaux dans les terrains stratifiés et leur utilisation par l'agriculture peuvent compter parmi les progrès les plus considérables qu'ait réalisés la science agricole dans ces dernières années. La présence du phosphore dans le règne minéral était à la vérité connue depuis la fin du siècle dernier, mais seulement dans un petit nombre d'espèces minérales, et ce n'est que bien plus tard, avec le perfectionnement des méthodes d'analyse chimique, qu'on le découvrit successivement dans une foule de roches, soit éruptives, soit sédimentaires. Le phosphate de chaux à l'état terreux, qui est son état le plus habituel, n'a rien, en effet, qui le décèle, même à l'œil du minéralogiste le plus exercé, et il ne peut être souvent reconnu que par un essai chimique. Ainsi on conçoit sans peine qu'il ait pu rester longtemps inaperçu dans un grand nombre de gisements et être pris pour du calcaire, de l'argile, de la glauconie, etc.

Berthier signala le premier, en 1820, le phosphate de chaux en quantité notable dans les terrains stratifiés; il montra que les nodules disséminés au milieu du terrain crétacé du Cap la Hève près du Havre étaient en grande partie formés par cette substance.

A peu près à la même époque, de nombreux débris d'animaux, riches en phosphate, étaient reconnus par Buckland en plusieurs points de l'Angleterre, dans diverses formations géologiques; puis des rognons de phosphorite en couches étaient découverts dans le terrain crétacé du même pays, et le docteur Fitton montrait la continuité de ces couches sur des points assez distants dans les comtés de Kent et de Surrey.

C'est surtout vers 1847, lorsque l'on songea sérieusement à employer les phosphates fossiles au lieu des os pour la fabrication des engrais, que l'attention se porta sur la recherche des gisements de chaux phosphatée qui jusque-là n'avaient guère présenté qu'un intérêt scientifique.

Frappé de la grande analogie que présentent les couches de la base du terrain crétacé des deux côtés de la Manche, M. Meugy étudia avec soin ce terrain dans le nord et l'est de la France. Il reconnut en 1852 que les rognons des sables verts, connus depuis longtemps dans les Ardennes par les habitants du pays qui leur donnaient le nom de *coquins*, mais dont la composition véritable n'était pas soupçonnée, renfermaient en réalité du phosphate de chaux en proportion

notable. Peu de temps après, cette substance se montrait aux explorateurs à d'autres niveaux du terrain crétacé.

C'est en 1855 que les premières tentatives d'exploitation de ces produits furent faites dans les départements des Ardennes et de la Meuse. Le mérite de cette initiative revient à M. de Molon et Desailly, qui ont tant fait pour développer l'industrie des phosphates.

A partir de cette époque, les explorations furent poussées avec ardeur dans tous les pays et les découvertes se multiplièrent. On ne tarda pas à reconnaître que le phosphate de chaux n'est pas l'apanage exclusif d'un nombre restreint de formations géologiques, telles que le terrain crétacé, et qu'il existe souvent en abondance dans d'autres formations, le terrain houiller de Westphalie, le lias de l'Auxois et des Vosges, les terrains tertiaires du Lot, etc. On peut même dire maintenant qu'on le trouve partout, soit concentré dans des couches ou des rognons à divers niveaux géologiques, soit en filons, soit uniformément disséminé dans les masses minérales. Il n'est guère de roches qui ne le contiennent en proportions appréciables, et il est permis d'affirmer que celles où l'on n'en constate que des traces constituent de rares exceptions.

ÉTATS DU PHOSPHATE DE CHAUX NATUREL. — Le phosphate de chaux se présente sous deux aspects dans la nature minérale : à l'état cristallisé et à l'état amorphe.

Apatite. — Le phosphate de chaux cristallisé, ou *apatite*, n'est pas uniquement composé de chaux et d'acide phosphorique, comme on l'a cru longtemps. G. Rose a démontré en 1827 que cette substance contient toujours en outre du chlore et du fluor unis au calcium, en sorte qu'on peut la considérer comme une combinaison de phosphate tricalcique avec du fluorure et du chlorure de calcium, d'après la formule suivante : $3\,[PhO^5.\,(CaO)^3].\,(Fl, Cl)\,Ca$.

Les proportions relatives de chlore et de fluor peuvent varier; voici, par exemple, quelle est la composition d'un échantillon d'apatite de Snarum (Scanie), dans lequel le chlore et le fluor sont à équivalents égaux :

Chaux..............	49,65
Acide phosphorique...	41,48
Chlore	2,71
Fluor	2,21
Calcium	3,95
	100,00

Les cristaux d'apatite dérivent du prisme hexagonal régulier et possèdent trois clivages difficiles parallèles aux faces du prisme. La cassure est vitreuse, inégale et grenue.

L'apatite est la plus dure des substances calcaires; elle raye très légèrement le verre blanc et elle est rayée par le feldspath. Sa dureté est représentée par 5. Sa pesanteur spécifique varie de 3,166 à 3,285. Les couleurs de l'apatite sont très variables ; toutefois on peut les grouper en quatre : le vert d'eau très clair, qui appartient aux cristaux hyalins analogues au béril, le vert

foncé, le vert jaunâtre et le violet. Les cristaux hyalins sont assez rares ; cependant ceux des Alpes sont d'une limpidité parfaite ou légèrement laiteuse.

L'apatite se trouve à peu près exclusivement dans les terrains cristallisés et dans les roches métallifères où elle se présente en cristaux ou en masses cristallines parfois considérables.

Phosphorite. — Le phosphate de chaux amorphe, ou *phosphorite*, n'est pas aussi facilement reconnaissable que l'apatite, ainsi que nous l'avons déjà dit. Il n'a pas de caractère spécial, et il est tantôt compact, tantôt terreux, tantôt concrétionné.

Il n'est presque jamais pur et il est mélangé de matières étrangères, parmi lesquelles les plus fréquentes sont la silice, l'argile, le carbonate de chaux, l'oxyde de fer, la glauconie, des substances organiques. Le fluor l'accompagne souvent à l'état de fluorure de calcium, parfois même en proportion aussi élevée que dans la chaux phosphatée cristallisée ; ce qui a conduit quelques minéralogistes à en faire, dans ce cas, des espèces minérales particulières ; cependant cette proportion est loin d'être constante et il semble y avoir plutôt un mélange qu'une combinaison véritable de phosphate de chaux et de chaux fluatée. Parfois on trouve dans la phosphorite du chlore, de l'iode et du brôme. Souvent aussi les matières organiques qui entrent dans sa constitution sont particulièrement riches en azote et même en sels ammoniacaux.

Une forme remarquable sous laquelle se présente quelquefois la phosphorite est celle des *coprolithes*, résidus de la digestion de divers animaux, notamment de poissons et de sauriens, dans lesquels on retrouve encore de petits fragments d'os, des dents, des écailles, etc.

Tandis que l'apatite appartient surtout aux roches cristallisées, la phosphorite est principalement concentrée au milieu des terrains stratifiés dans lesquels elle forme des lits de rognons plus ou moins réguliers ou des couches continues.

Phosphate de chaux disséminé dans la nature. — Mais le phosphate de chaux ne se trouve pas seulement à cet état de concentration ; on le trouve encore disséminé intimement dans toutes les roches, jusque dans celles qui paraissent les plus simples, telles que les sables quartzeux, les quartzites, le silex lui-même. Les argiles et surtout les calcaires en accusent des proportions notables ; les roches cristallisées sont encore plus riches ; mais ce sont surtout les minérais de fer qui sont pourvus d'acide phosphorique, et c'est même un fait remarquable, dont M. Daubrée a fait ressortir l'importance, que cette association fréquente du fer et du phosphore.

Les eaux de la mer renferment du phosphate de chaux ; cela est mis hors de doute, soit par l'analyse chimique de ces eaux, soit par la composition des produits marins. Il en est de même des eaux terrestres ; depuis que Berzélius, dans son analyse des sources de Carlsbad, a signalé l'acide phosphorique dans la proportion de $\frac{1}{4\,500\,000}$, on l'a constaté, toutes les fois qu'on s'est donné la peine de la chercher, dans un grand nombre de sources. Il existe en Espagne, dans la province de Cacérès, une source très remarquable sous ce

rapport ; c'est celle de Montemayor, qui sort du granite a une température de 42° et qui, par l'évaporation, abandonne un résidu ne contenant pas moins de 9,70 pour 100 d'acide phosphorique.

Les phosphates existent dans les poussières de l'atmosphère en proportions faibles, il est vrai, mais qui ne sont nullement négligeables pour l'agriculture. M. Barral a pu doser, en effet, 5 à 9 centièmes de milligramme d'acide phosphorique par litre dans les eaux pluviales recueillies dans le bassin de Paris.

Enfin, ainsi que l'a reconnu Berzélius, les météorites renferment du phosphore, généralement à l'état de phosphure de fer et de nickel. C'est peut-être à des débris impalpables de météorites que les poussières atmosphériques doivent une partie de leur teneur en acide phosphorique.

Ainsi tout concourt à démontrer l'extrême diffusion du phosphore dans la nature inorganique. C'est une conclusion à laquelle on serait arrivé plus tôt par voie indirecte si des idées fausses n'avaient régné chez les agriculteurs sur le rôle des matières minérales dans la nutrition des plantes. La végétation, si chétive qu'elle soit, peut, en effet, s'établir sur presque tous les sols et il faut bien qu'elle y trouve du phosphore, l'une des substances qui lui est le plus indispensable. Pour les sols arides eux-mêmes, leur stérilité est due plutôt à des circonstances physiques défavorables qu'à une composition chimique défectueuse.

Les animaux, auxquels le phosphore n'est pas moins nécessaire, le prennent aux plantes ou à la mer, puis le restituent après leur mort à la nature minérale, et ainsi s'effectuent de continuelles migrations de cette substance.

Origine du phosphate de chaux. — L'apatite provient certainement de l'intérieur de la terre, de même que les roches cristallisées qu'elle accompagne; elle a dû être amenée à la surface soit en même temps que ces roches, soit postérieurement par des sources minérales ou des émanations. D'après M. Daubrée (*Ann. des Mines*, [6], t. XIII, p. 94) le phosphore existerait à l'état de phosphure dans les grandes profondeurs du globe, de même que dans les météorites; c'est ce que tend à démontrer la grande ressemblance des roches extra-terrestres avec celles de l'intérieur de notre globe.

Quant au phosphate de chaux amorphe, la présence de la matière organique azotée qui lui est souvent mêlée a fait supposer qu'il avait passé par la vie animale. Le fait peut être considéré comme certain pour la variété coprolithique; il acquiert un grand caractère de probabilité pour les autres phosphorites si l'on réfléchit que les amas de matières phosphatées sont particulièrement abondants dans les formations qui se signalent par un grand développement de la vie. Il aurait été ainsi emprunté à des dépôts d'animaux, et les eaux chargées de phosphate, pénétrant les terrains sédimentaires, y auraient formé par voie de concrétion des produits dans lesquels on retrouve les éléments de ces terrains, ou auraient pseudomorphosé des corps divers, de préférence des fossiles.

Mais en dernière analyse, ce phosphate de chaux lui-même vient aussi des profondeurs du globe. Les animaux dont les dépouilles ont été dissoutes ne pouvaient, en effet, ainsi que nous l'avons déjà dit, puiser le phosphore néces-

saire à leur développement que dans les eaux de la mer ou, par l'intermédiaire des plantes, dans les couches terrestres.

Notions acquises sur les gisements. — Parmi les divers gisements de chaux phosphatée qui ont été signalés, il n'en est qu'un nombre relativement restreint qui soient exploitables. Les autres sont jusqu'à présent inutilisables, soit parce qu'ils ne sont pas assez riches, soit parce qu'ils sont d'une extraction coûteuse ou d'un traitement peu avantageux.

Il est cependant d'un grand intérêt de faire connaître les moindres indices de cette précieuse substance ; car ils peuvent devenir le point de départ de découvertes ultérieures de gisements susceptibles d'être exploités. C'est ainsi que de rares nodules phosphatés, englobés dans du calcaire et considérés comme n'ayant pas d'intérêt pratique, ont mis sur la voie de dépôts formés par l'accumulation de ces phosphates dégagés du calcaire. D'un autre côté, il faut faire attention que le phosphate de chaux introduit, soit directement, soit par les eaux qui l'humectent, un élément de fertilité dans les terres végétales voisines.

Les connaissances acquises sur les phosphates de chaux fossiles sont déjà très étendues. Elles sont disséminées dans une foule de mémoires ou de publications périodiques ; cependant elles ont fait l'objet d'un certain nombre de travaux d'ensemble, parmi lesquels nous citerons surtout les suivants :

Études sur l'utilité agricole et les gisements géologiques du phosphore, par Elie de Beaumont. (*Mémoires de la Soc. centr. d'Agr.*, 1856).

Notice sur la découverte et la mise en exploitation de nouveaux gisements de phosphate de chaux, par M. Daubrée (*Ann. des mines*, [6], t. XIII, 1868).

Phosphates de chaux fossiles, par MM. Brylinski et Lionnet (*Bull. de la Soc. géol. de Normandie*, t. IV, 1877).

Nous mentionnerons encore, comme nous ayant été particulièrement utile, la *Revue de géologie* (1860 à 1878), qui a malheureusement cessé de paraître, et dans laquelle les auteurs, MM. Delesse, Laugel et de Lapparent, ont pris soin de signaler chaque année les nouvelles découvertes de phosphate de chaux.

Nous allons tenter de faire connaître les faits les plus saillants qui se rapportent au gisement de la chaux phosphatée. Pour mettre de l'ordre dans la description des gîtes, nous les répartirons en trois catégories, suivant qu'ils appartiennent aux terrains stratifiés, aux roches cristallines et éruptives, ou aux filons.

§ 1. Chaux phosphatée dans les roches stratifiées.

Le moyen le plus rationnel de procéder à l'inventaire des richesses en phosphate de chaux des roches stratifiées est de suivre la série géologique des terrains. C'est la méthode que nous adopterons, et nous passerons successivement en revue les différents étages en commençant par les plus anciens. Nous devons faire toutefois une observation préalable qui a son importance : c'est que,

comme nous signalerons les phosphates au fur et à mesure qu'ils se présenteront à nous dans ces étages, l'ordre suivi n'est pas, en ce qui concerne les gisements, rigoureusement chronologique, un certain nombre d'entre eux pouvant être d'âges plus récents que les roches dans lesquelles ils sont enclavés.

Terrain primitif. — Les roches cristallines et stratiformes qui constituent la première écorce consolidée du globe renferment toujours de l'acide phosphorique en plus ou moins grande proportion. Les phyllades et les quartzites sont assez pauvres, mais les gneiss, les micaschistes, les leptynites, les schistes amphiboliques et pyroxéniques en donnent à l'analyse des quantités appréciables ; ces roches offrent parfois même l'apatite en cristaux discernables.

Gisements d'apatite du Canada. — Mais c'est surtout dans les calcaires schisteux cristallins ou *cipolins*, associés aux roches primitives, que l'apatite se montre avec le plus d'abondance. Dans l'état de New-York et surtout au Canada, les cristaux qui affectent ce mode de gisement sont tantôt petits et assez rares, tantôt assez grands et assez nombreux pour constituer une partie de la roche. Il existe même des lits ou plus exactement des lentilles minces, formées d'apatite cristalline et presque pure, notamment à South-Burgess et à Elmsley. Dans cette dernière localité, l'apatite est mélangée au calcaire sur 3 mètres d'épaisseur et sur 1 mètre elle est à peu près pure et parsemée seulement de mica. Ces gisements sont exploités sur divers points : la quantité extraite de 1863 à 1876 est estimée de 12 000 à 15 000 tonnes, tenant environ 80 pour 100 de phosphate tricalcique. (Daubrée, *Ann. des mines*, [6], XIII, p. 88 ; (7), XII, p. 519.)

Terrain cambrien. — La vie est encore bien incertaine au début de la période cambrienne ; elle ne commence à se manifester nettement que dans la seconde moitié de cette période. Si l'on admet l'opinion, fort probable d'ailleurs, que la majeure partie du phosphate de chaux des terrains sédimentaires a passé par des organismes avant de se concentrer dans quelques couches, il n'y a donc rien d'étonnant dans la pauvreté relative en acide phosphorique des assises cambriennes.

Cambrien de France et de Belgique. — Les quartzites et les phyllades, qui constituent la masse principale du terrain cambrien inférieur des Ardennes, n'accusent que 0,002 à 0,089 pour 100 d'acide phosphorique. Les roches cristallisées, telles que les porphyres et les diorites, intercalées entre ces couches, sont moins pauvres, car on y trouve de 0,160 à 0,294 pour 100 d'acide phosphorique.

En Bretagne, les schistes rouge violacé de Rennes ont une teneur de 0,025 à 0,050 pour 100, et les grès de 0,012 à 0,030 pour 100. Les schistes de teinte grise ou bleuâtre sont un peu plus chargés d'acide phosphorique ; ils en tiennent de 1 à 2 millièmes.

Les schistes cristallins classés par Dumont dans le *système salmien* présentent, aux environs de Salm-Château (Belgique), de rares petits grains d'apatite cristallisée et de quelques autres phosphates tels que : la wavellite, la libethenite, la torbernite, etc.

Cambrien du pays de Galles. — Le terrain cambrien du pays de Galles, qui est plus récent que celui des Ardennes et dans lequel on rencontre des fossiles, représentés surtout par des trilobites, est aussi plus riche en acide phosphorique. D'après M. Hicks (*Geol. Society*, 24 mars 1875), quelques couches contiennent jusqu'à 10 pour 100 de phosphate de chaux, et, partout où affleurent ces couches, le sol est exceptionnellement fertile. M. Hudleston, qui a exécuté de nombreuses analyses sur des roches appartenant à cette formation, a constaté 1,62 pour 100 d'acide phosphorique dans un schiste enveloppant un trilobite, 0,11 pour 100 seulement dans la même roche au contact d'un trapp et 17,05 pour 100 dans une portion de trilobite. Une carapace de homard, animal appartenant, comme les trilobites, à la classe des crustacés, ne donnant que 3,26 pour 100, il est très probable que le test calcaire des trilobites a été enrichi par une substitution de phosphate de chaux.

Terrain silurien. — Dans le terrain silurien, le phosphate de chaux est déjà plus abondant que dans le terrain cambrien.

Silurien de France. — En France, nous citerons seulement pour mémoire les nodules phosphatés épars dans les couches à *Calymènes*, où sont ouvertes les ardoisières d'Angers, et ceux des environs de Montbelle, entre Hyères et Pierrefeu (Var).

Silurien du pays de Galles. — Dans la partie septentrionale du pays de Galles, près de Llanfyllin notamment, on exploite une couche de phosphorite sur une étendue considérable. Cette couche, qui a été décrite par M. Davies (*Geolog. Magaz.*, IV, n° 26, 1867; *Quarter. J. of Geol. Soc.*, n° 123, 1875), est située dans le *Caradoc sandstone*, à la base du *calcaire de Bala ;* son épaisseur est de 25 à 40 centimètres; elle est formée de concrétions colorées en noir par du graphite, de la grosseur d'un œuf à celle d'une noix de coco. Ces concrétions donnent à l'analyse une moyenne de 64 pour 100 de phosphate de chaux; elle sont cimentées par une matière noirâtre, contenant aussi du phosphate de chaux, mais en moindre proportion (environ 46 pour 100). On y rencontre fréquemment des cristaux de pyrite qui se décomposent à l'air et de nombreux fossiles en assez mauvais état de conservation.

Le dépôt est superposé à du calcaire cristallin, et quelquefois des veines minces d'un calcaire semblable le subdivisent en deux ou trois couches; ce calcaire est fortement phosphatisé. Au-dessus se trouvent des schistes riches en débris organiques; au contact du lit de nodules, ces fossiles sont eux-mêmes plus ou moins phosphatisés et altérés, mais, en même temps que la distance augmente, la proportion d'acide phosphorique diminue graduellement.

Schistes siluriens de la Podolie. — Les schistes siluriens de la Podolie russe et autrichienne contiennent en grand nombre des concrétions sphériques tenant en moyenne 75 pour 100 de phosphate de chaux et une proportion assez élevée de fluorure de calcium. Voici, d'après M. Schwackhöfer (*Jahr. geol. Reichanst.*, XXI, 213) quelle est la composition de l'un de ces nodules:

Phosphate de chaux.....	87,90
Fluorure de calcium....	7,29
Carbonate de chaux.....	0,61
Oxyde de fer..........	1,06
Oxyde de manganèse....	0,57
Argile................	1,01
Silice................	0,32
Substance organique....	0,79
Eau..................	0,53
	100,08

Ces nodules sont bruns ou noirâtres ; leur diamètre varie de 2 à 18 centimètres. Il sont une structure fibreuse ; tantôt ils sont creux, tantôt ils renferment une matière terreuse ou un noyau gris de carbonate de chaux. Les roches argileuses qui les englobent accusent à l'analyse plus de 0,3 pour 100 d'acide phosphorique.

Suivant M. Schwackhöfer, la chaux phosphatée proviendrait des schistes siluriens et aurait pseudomorphosé par infiltration des nodules qui étaient originairement formés de chaux carbonatée.

Grès siluriens de Russie. — M. Yermolow (*Recherches sur les gisements de phosphate de chaux en Russie*) signale des amas de coquilles et de concrétions phosphatées dans les grès siluriens du gouvernement de Saint-Pétersbourg, sur les rives de la Longa, non loin de Yambourg. L'analyse de cette roche, espèce de *breccia* que l'on voit souvent dans les terrains siluriens ou dévoniens, a donné une proportion de 12,56 pour 100 d'acide phosphorique correspondant à 27,42 de phosphate tricalcique.

Silurien du Canada. — Certaines couches du terrain silurien du Canada, appartenant à l'étage inférieur et reconnaissables par les coquilles bivalves du genre Lingule qu'elles renferment en grand nombre, contiennent aussi du phosphate de chaux en quantité considérable, sous forme de nodules.

Cette accumulation de phosphate se lie peut-être à la présence des lingules ; car on a annoncé que les coquilles cornées et transparentes des genres *lingula* et *orbicula*, des espèces tant vivantes que fossiles, de même que celles des genres *conularia* et *serpulites*, diffèrent des coquilles des autres mollusques et consistent pour la plus grande partie en phosphate de chaux, comme les os des animaux vertébrés. Ainsi la coquille d'un *Lingula ovalis* a laissé, après calcination, 61 pour 100 d'un résidu fixe contenant 85,90 pour 100 de phosphate de chaux. (Daubrée, *Ann. des Mines*, [6], XIII, 87.)

Terrain dévonien. — *France.* — Le phosphate de chaux en rognons n'a été rencontré jusqu'à présent qu'en un petit nombre de points du terrain dévonien de France. En tout cas il ne paraît y constituer nulle part de gisements exploitables.

Ainsi, dans les *schistes à calcéoles* de Vireux-Molhain (Ardennes), on trouve de rares petits nodules, gris pâle, qui dosent 15 pour 100 de phosphate de chaux. Les trilobites des mêmes assises sont partiellement transformés en

phosphate de chaux, dont ils contiennent 31 pour 100; ils ont une teinte noire due à la présence d'une substance organique azotée et dégagent par la calcination une odeur de corne brûlée.

Nous mentionnerons également les concrétions mamelonnées, demi-transparentes, de phosphate de chaux hydraté, qui accompagnent une roche argilo-ferrugineuse intercalée entre les parois d'un schiste noir des environs de Saint-Girons (Ariège). M. Damour a fait de ces concrétions une espèce minérale nouvelle à laquelle il a donné le nom d'*hydro-apatite* et qui a pour formule : 3 (PHO^5.3CaO).FlCa.3 HO ; on doit en attribuer la formation à des sources minérales. Dans le voisinage, on rencontre la *wavellite*, ou alumine phosphatée, aciculaire et concrétionnée. (*Ann. des Mines*, [5], X, p. 65.)

Dévonien de Russie. — Dans le terrain dévonien du gouvernement de Novgorod, il existe, d'après M. Yermolow, des traces abondantes d'une roche calcaire, formée par l'agglomération de débris fossiles, coquilles, etc., et donnant à l'analyse 2 à 10 pour 100 d'acide phosphorique. Cette roche est utilisée par les cultivateurs du pays ; mais elle est trop pauvre pour donner lieu à une exploitation industrielle.

Amas dans le dévonien du Nassau. — Dans le Nassau, sur les bords de la Lahn et de la Dill, on a découvert des gisements très importants de phosphorite que l'on exploite pour les besoins de l'agriculture. (*Neues Jahrbuch für Mineralogie*, 1866, p. 716 ; 1867, p. 101 ; 1872, p. 96). Aux environs de Staffel, cette substance forme des rognons disséminés dans un dépôt argileux qui recouvre de la dolomie ou des calcaires dévoniens ; elle constitue également le ciment de certaines brèches, car ses veines serpentent à travers les couches de la dolomie. Sa teneur en acide phosphorique varie de 28 à 32 pour 100 ; elle renferme de l'iode et du fluor.

Certains échantillons avec fluorure de calcium paraissent former une espèce minérale nouvelle, bien distincte de la phosphorite et à laquelle M. Stein a donné le nom de *staffelite*. Elle est verte, transparente, à structure concentrique et rayonnée ; sa composition peut être représentée par la formule $3[PHO^5.(CaO)^3] + FlCa + CO^2.CaO + HO$.

Voici, d'après MM. Forster et Petersen, quels sont les résultats de l'analyse de trois échantillons de phosphorite du Nassau, provenant le premier de Staffel, le second de Diez et le troisième de Katzenellenbogen :

	1	2	3
Silice	4,83	1,05	1,76
Acide phosphorique	34,48	36,78	37,04
Acide carbonique	1,51	4,25	2,48
Fluor	3,45	2,46	4,27
Iode	»	0,03	0,09
Peroxyde de fer	6,42	0,61	2,51
Alumine	1,08	»	tr.
Chaux	45,79	53,30	52,07
A reporter	97,56	98,48	100,22

	1	2	3
Report......	97,50	98,48	100,22
Magnésie...............	0,16	0,19	0,26
Potasse................	0,58	0,14	tr.
Soude..................	0,42	0,31	tr.
Eau	2,45	1,65	2,23
	101,17	100,77	102,71

Il est probable que ce dépôt est plus récent que le terrain dévonien et qu'il appartient à la période tertiaire. Il est associé à des minerais de fer et de manganèse et présente la même irrégularité d'allure que ces minerais.

Terrain houiller. — Ainsi que le fait remarquer M. Daubrée, les beaux cristaux, de phosphate de fer bleu, ou vivianite, qui se sont produits accidentellement dans les houillères embrasées de Commentry (Allier) et des environs d'Aubin (Aveyron), donnent une preuve de la présence de l'acide phosphorique en quantité notable dans les roches carbonifères, principalement dans les argiles.

Terrain houiller de l'Allier.— Berthier a signalé (*Ann. des Mines*, [1], XI, p. 442) la phosphorite en rognons terreux noirâtres dans les argiles du terrain houiller de Fins (Allier) ; elle y est associée au fer carbonaté lithoïde qui est lui-même très chargé d'acide phosphorique. Voici quelle est la composition de ces rognons :

Phosphate de chaux...	57,00
Carbonate de fer......	15,70
Argile...............	19,00
Eau et bitume........	6,00
	97,70

Dans les environs de Noyant, Messarges, Souvigny (Allier), il existe à la partie supérieure du même terrain des couches d'un calcaire gris, compact, alternant avec des schistes argileux et bitumineux. Ce calcaire est rempli de débris d'animaux, dents, os, écailles, etc., et il donne à l'analyse 3 à 7,50 pour 100 de phosphate de chaux. (Guillemin, *Journal d'Agriculture pratique*, [4], t. VII, p. 334.)

Grès houiller du Var.— D'après M. Panescorse, on observe aussi des nodules épars, peu riches en acide phosphorique, dans le grès houiller des environs de Fréjus, dans le Var.

Calcaire carbonifère d'Angleterre.— On a signalé dans certains calcaires carbonifères d'Angleterre, notamment à Burdie-House, près d'Édimbourg, des concrétions phosphatifères regardées comme des coprolithes, ainsi que des débris phosphatés d'animaux.

Bassin houiller de la Ruhr.— Dans le bassin houiller de la Ruhr, en West-

phalie, la chaux phosphatée constitue un gisement assez abondant pour être exploité. Elle occupe le même niveau géologique que le minerai de fer houiller; elle est disséminée dans des argiles noires schisteuses à l'état de rognons noirâtres appelés *nieren packen*.

On exploite ce gisement à Sprockhövel, où il a été découvert par M. Sack. La substance est transformée en superphosphate dans l'usine de Hörde.

Terrain houiller de Belgique. — Dans son *Prodrome d'une description géologique de la Belgique*, M. Dewalque signale la présence de la phosphorite concrétionnée, en fragments parfois assez volumineux, renfermant en moyenne 69 pour 100 de phosphate de chaux, disséminés à la partie supérieure des argiles qui accompagnent le minerai de fer de Ramelot. Cette substance aurait une origine geysérienne, et elle se serait formée à l'époque crétacée. Elle n'est malheureusement pas assez abondante pour offrir de grandes ressources à l'agriculture.

Un gisement analogue, mais plus important, a été découvert par M. de Thier, à Baelen, près de Liège, dans un dépôt ferrugineux au contact du *calcaire condrusien*. M. Pattinson a trouvé pour la composition d'un échantillon moyen :

Phosphate de chaux	70,00
Carbonate de chaux	5,06
Carbonate de magnésie	2,10
Peroxyde de fer	2,50
Alumine	6,86
Silice	8,60
Fluorure de calcium	tr.
Matières organiques et eau	4,33
Perte	0,55
	100,00

Calcaire carbonifère de l'Andalousie. — Les dépôts de phosphorite de Belmez (Andalousie) remplissent des fentes ou des crevasses du calcaire carbonifère du Castillo de Belmez, et paraissent se terminer en coin dans tous les sens. On observe souvent, au milieu de la masse exploitée, des encrines semblables à celles de la masse encaissante. La structure mamelonnée et stalactiforme du minéral montre bien qu'il doit être d'origine geysérienne. (De Reydellet, *Bull. de la Soc. géolog. de France*, [2], I, p. 350.) Ces gisements paraissent être épuisés.

Terrain permien. — *Var.* — D'après M. Panescorse, les argiles rougeâtres du Var, que l'on rapporte à la formation permienne, contiennent quelques concrétions phosphatées, de formes très variées. On peut observer ces concrétions dans de nombreuses localités, notamment sur les territoires de Puget et de Fréjus.

Bohême — M. R. Hoffmann (*Journ. f. prakt. Chem.*, t. XC, 469) a signalé aussi la phosphorite dans le *Rothliegende* de Bohême. Voici quelle est la composition d'un échantillon provenant de Starkenbach :

Acide phosphorique....	16,35
Acide carbonique......	8,32
Silice................	0,48
Oxyde de fer.........	15,41
Chaux................	31,85
Magnésie............	1,04
Potasse..............	0,98
Soude................	0,36
Argile et sable........	6,02
Matières organiques....	18,70
Azote...............	0,05
	99,56
Phosphate tricalcique correspondant.	35,67

TERRAIN TRIASIQUE. — De même que le terrain permien, le trias ne présente pas de gisement exploitable de phosphate de chaux. Nous signalerons cependant, en raison de leur intérêt géologique, quelques points de concentration de l'acide phosphorique.

Trias de France. — Dans les environs de Lunéville (Meurthe-et-Moselle) on connaît des couches où abondent des coprolithes avec des dents, écailles et autres débris de poissons et reptiles.

On trouve également des nodules phosphatés dans les grès bigarrés du Var près de Roquebrune, de Puget, de Fréjus, etc., et dans le muschelkalk du même département, près de Draguignan (M. Panescorse).

Gisement de cinabre d'Idria.—Le *cinabre*, ou mercure sulfuré, qui imprègne les calcaires et les dolomies supérieurs du trias dans le gisement célèbre d'Idria, en Carniole, est quelquefois accompagné de phosphate de chaux, principalement dans la variété coralliforme appelé *corallenerz.* Berthier a donné l'analyse d'un nodule noir feuilleté consistant principalement en fluophosphate de chaux mélangé à de la dolomie, à de l'argile et à des matières charbonneuses (*Essai par voie sèche*, t. II, p. 651) :

Fluophosphate de chaux.....	40,0
Carbonate de chaux.........	7,0
Carbonate de magnésie......	5,5
Argile.....................	38,5
Charbon....................	2,0
Eau et bitume.............	7,0
	100,0

TERRAIN LIASIQUE. — Le lias est, après le terrain crétacé, la formation sédimentaire que paraît le plus affectionner le phosphore. On y trouve, en effet, des couches régulières de nodules phosphatés à différents niveaux, sans compter que l'acide phosphorique est intimement uni, en proportion relativement élevée, à la plupart des roches constituantes, surtout au minerai de fer. On sait que le minerai oolithique de la partie supérieure de ce terrain, qui est une source de richesse pour l'est de la France et pour le Cleveland en Angleterre, se signale par une teneur en acide phosphorique qui peut dépasser 2 pour 100 et

qui est en moyenne de 1,5 pour 100. En Bohême, cette teneur s'élève jusqu'à 3 pour 100 dans les mêmes minerais et l'on est parvenu à fabriquer un engrais à l'aide du phosphate qui les pénètre.

Bone-Bed. — C'est dans le lias inférieur que Buckland a signalé, en 1822 et 1829, une couche riche en débris de sauriens, susceptibles d'exploitation, et de nombreux coprolithes provenant de ces animaux. La couche à ossements, connue sous le nom de *bone-bed,* se rencontre non seulement en Angleterre, mais sur le continent en de nombreuses localités, notamment dans le Calvados, dans plusieurs départements de l'est de la France, en Savoie, dans le Würtemberg, etc.

Lias de la Côte-d'Or. — Dans l'arrondissement de Semur (Côte-d'Or) on trouve en plusieurs points des nodules blanc grisâtre ou jaunâtres, d'une densité apparente inférieure à celle de l'eau, disséminés en couches plus ou moins régulières dans une argile ocreuse. L'épaisseur de la couche varie entre 5 et 40 centimètres.

Ces nodules, qui ont été signalés pour la première fois en 1822 par de Bonnard (*Ann. des mines,* [2], t. X), sont constitués en grande partie par du phosphate de chaux; la proportion d'acide phosphorique y est en moyenne de 28 pour 100. D'après M. Collenot (*Bull. de la Soc. géol. de Fr.,* [3], t. V, p. 671) ils proviendraient, de même que le limon dans lequel ils sont noyés, de la dissolution des roches liasiques sous-jacentes. On observe en effet dans le *calcaire à gryphées arquées* des globules qu'il est difficile de séparer complètement de la masse encaissante et qui ne diffèrent des nodules de l'argile que par une densité plus forte, une teneur plus élevée en carbonate de chaux et une richesse moins grande en phosphate.

Ces nodules sont utilisés depuis 1876. On les exploite actuellement sur une vaste échelle.

Lias des Vosges. — La même couche se retrouve dans la Haute-Marne, notamment près de Chalindrey, et dans les Vosges à Sandaucourt, Damblain, etc., dans l'arrondissement de Neufchâteau (Braconnier, *Description des terrains qui constituent le sol du département de Meurthe-et-Moselle,* p. 54.) Là aussi, on voit des nodules grisâtres empâtés dans le calcaire et des nodules blanchâtres plus légers formant une couche dans une argile ferrugineuse. Voici quelle est la composition de deux échantillons recueillis à Sandaucourt et provenant, le premier du calcaire, le second de l'argile :

	1	2
Silice	6,80	7,00
Alumine	4,70	4,70
Oxyde de fer	5,10	5,80
Chaux	44,30	43,80
Magnésie	0,30	0,20
Acide phosphorique	26,50	36,30
Perte au feu	11,80	2,10
	99,50	99,90

On peut conclure de ces analyses et de l'étude géologique du terrain que, de même que dans les environs de Semur, l'isolement des nodules enchâssés dans le calcaire à gryphées arquées est dû à l'action des eaux qui ont dissous le carbonate de chaux en respectant le phosphate de chaux et que ces nodules ont été transportés à une certaine distance et accumulés en couches dans les argiles d'alluvion.

L'accumulation des nodules phosphatés du lias des Vosges est souvent assez considérable pour donner lieu à une exploitation avantageuse. Aussi on commence à en tirer parti.

Liàs de Meurthe-et-Moselle. —Le département de Meurthe-et-Moselle présente des phosphates sur le même horizon géologique. Ainsi on observe, dans les bancs supérieurs du calcaire à gryphées arquées, en plusieurs points du canton de Saint-Nicolas, des taches grisâtres dans lesquelles la teneur en acide phosphorique est de 3 pour 100 et même davantage.

La *roche métamorphique de Thélod* est une roche dure, verdâtre ou rougeâtre, pointillée de petits cristaux de chaux carbonatée, d'oxyde de fer magnétique et de lamelles de talc, intercalée dans les *marnes supraliasiques* (*étage toarcien* de d'Orbigny). Elle se distingue par une proportion notable d'acide phosphorique, ainsi que le montre l'analyse suivante (Braconnier, *loc. cit.*) :

Silice..............	29,10
Alumine...........	17,80
Oxyde de fer........	18,30
Chaux.............	19,20
Magnésie..........	0,30
Acide phosphorique..	2,00
Perte au feu........	14,00
	100,70

On remarquera l'association du fer et du phosphore, fait si fréquent, qui se manifeste encore dans le minerai de fer intercalé plus haut dans le même étage géologique.

Lias des Ardennes et de la Meuse. — Si nous continuons à nous diriger vers le Nord, nous retrouvons les phosphates de chaux dans les départements de la Meuse et des Ardennes, où le lias est si bien représenté. (Nivoit, *Bull. de la Soc. géol. de Fr.*, [3], t. VIII, p. 357.)

Parmi les roches liasiques de cette région, ce sont encore les minerais de fer qui sont le plus chargés d'acide phosphorique (0,44 à 1,20 pour 100). En plusieurs points on observe, au milieu des calcaires, des parties brunes ou grisâtres, beaucoup plus phosphatifères que la masse environnante. Entre les feuillets des marnes schisteuses du lias, on trouve quelquefois de petites masses bleuâtres dont la teinte devient plus foncée à l'air et qui ne sont autre chose que de la vivianite. La chaux phosphatée se révèle même parfois par les formes d'origine animale qu'elle a conservées ; ainsi, à la base du calcaire à *Gryphæa cymbium*

d'Aiglemont, il existe une couche de vertèbres de sauriens qui contiennent 26 pour 100 d'acide phosphorique.

Enfin, quand l'acide phosphorique se concentre davantage, il donne lieu à de véritables rognons qui se séparent plus ou moins facilement de la masse environnante. On trouve ces rognons à cinq niveaux bien distincts : 1° dans les grès calcaires à *Montlivaultia* (Aiglemont, Saint-Menges) ; 2° dans le calcaire sableux à *Gryphœa cymbium* (Mézières, Moiry) ; 3° dans le calcaire marneux à *Belemnites clavatus* (Mohon, Margut) ; 4° dans le calcaire ferrugineux de Pont-Maugis ; 5° dans les couches marneuses du lias supérieur, exploitées comme cendres pour l'agriculture (Frénoy, Petit-Verneuil).

Ces nodules ont des dimensions très variables ; ils sont quelquefois plus gros que le poing. Tantôt ils sont en place, incrustés dans la roche ; tantôt ils se trouvent épars à la surface du sol. Le deuxième niveau correspond à peu près à celui de Semur et des Vosges ; mais c'est le quatrième qui, jusqu'à présent, paraît être le plus régulier et le plus abondant.

La teneur en acide phosphorique oscille entre 9 et 24 pour 100. Les nodules remaniés sont généralement plus phosphatés et moins calcaires que les nodules en place. Nous donnons ci-dessous la composition de quelques échantillons :

	1	2	3	4
Perte au feu	21,00	11,50	20,05	8,50
Sable et argile	14,30	41,54	19,20	24,92
Alumine	3,70	3,00	6,20	5,65
Peroxyde de fer	3,92	7,36	8,30	4,16
Chaux	40,00	19,60	34,10	33,60
Magnésie	0,35	0,15	0,10	0,81
Acide phosphorique	13,67	14,58	9,93	20,75
Acide sulfurique	0,30	0,35	»	0,28
	97,24	98,08	97,88	98,67

1. Nodules en place de Moiry, 2e niveau ; 2. nodules remaniés, même provenance ; 3. gros nodules de Pont-Maugis, 4e niveau ; 4, nodules remaniés, même provenance.

On a constaté en outre dans ces échantillons la présence de l'azote et du fluor.

Les gisements qui viennent de nous occuper n'ont encore qu'un intérêt scientifique. Pour être exploitables, il faudrait que les nodules, dégagés de la roche, fûssent accumulés en grand nombre en certains points ; l'exemple de l'Auxois et des Vosges est là pour nous démontrer que cela n'est pas impossible, et à ce titre, il nous a paru utile d'attirer l'attention sur le lias de la région ardennaise.

Lias de Belgique. — Enfin les nodules phosphatés du lias ont été découverts dans le Luxembourg belge par M. Jannel (*Bull. de la Soc. géol. de Belg.*, nov. 1880). Ce géologue distingué les a signalés dans le *macigno ferrugineux d'Aubange*, que l'on peut considérer comme l'équivalent du *calcaire ferrugineux* des Ardennes, et dans la *marne de Grandcourt*, qui correspond aux *marnes supérieures* du lias du même département.

D'après les analyses exécutées par M. Petermann sur des échantillons moyens provenant de ces niveaux, voici quelle est la composition des nodules belges :

	Macigno d'Aubange.	Marne de Grandcourt.
Eau	2,01	0,98
Matières organiques	4,40	3,34
Oxyde de fer	8,33	3,33
Alumine	4,99	2,47
Chaux	27,70	39,00
Magnésie	0,96	1,10
Potasse	0,73	0,41
Soude	0,54	0,65
Acide phosphorique	14,86	19,39
Acide sulfurique	0,34	0,71
Acide carbonique	6,93	11,05
Silice et argile	27,05	15,40
Fluor, chlore et perte	1,16	2,17
	100,00	100,00
Phosphate tricalcique	32,44	42,33
Azote	0,029	0,076

Lias d'Allemagne. — En Franconie et en Souabe, M. Gümbel a constaté la présence du phosphate de chaux dans les couches supérieures à *Ammonites margaritatus* du lias moyen (*Acad. de Munich*, 10 décembre 1864). Des moules de fossiles provenant des environs de Boll en Würtemberg ont accusé jusqu'à 40 pour 100 d'acide phosphorique.

Ces nodules phosphatés sont généralement trop petits et trop peu continus pour qu'il y ait avantage à les extraire directement; mais on pourrait utiliser ceux de la surface qui sont déjà débarrassés de leur argile par l'exposition à l'air.

Terrain oolithique. — *Etage bajocien du Calvados.* — Un gisement étendu de phosphate de chaux se trouve à la base de l'*étage bajocien* du Calvados. MM. de Molon et Guillier l'ont reconnu dans un grand nombre de carrières des arrondissements de Bayeux et de Caen, notamment dans la célèbre carrière de Saint-Vigor-le-Grand. (*Rapport sur les gisements de phosphate de chaux de l'oolithe inférieure du Calvados*, 1874.)

A la partie supérieure du calcaire à silex, ou *malière*, se trouve un banc tuberculeux de phosphate de chaux qui est à peu près compact et dont l'aspect rappelle celui du tun de la craie de Lille; son épaisseur varie de 0m,15 à 0m,25. Immédiatement au-dessus vient une couche de nodules enveloppés d'une matière ferrugineuse en zones concentriques et dont la grosseur varie de celle d'une noisette à celle du poing. Cette couche forme la base de l'oolithe ferrugineuse; son épaisseur est de 0m,10 à 0m,15.

C'est dans les environs de Bayeux que le dépôt prend sa plus grande importance. Le banc supérieur est le moins constant et il fait même quelquefois défaut; l'autre se poursuit au contraire sans interruption, mais son épaisseur di-



minue vers les points extrêmes, c'est-à-dire vers Formigny et Bretteville-sur-Odon, distants de quarante kilomètres.

Les nodules du Calvados sont formés essentiellement d'un mélange de phosphate de chaux et de carbonate de chaux. Ils ne sont généralement pas très riches, car leur teneur en phosphate de chaux tribasique s'élève rarement au-dessus de 35 pour 100, et elle est souvent plus faible.

Etage bajocien de l'Anjou. — Une veine de phosphorite ayant environ $0^m,15$ a été observée par M. Dufet à Saint-Maur, sur la rive gauche de la Loire, près d'Angers. Cette veine, qui est verticale et qui paraît se terminer en profondeur, est encaissée dans l'étage bajocien, qui est relevé en cet endroit ; d'un autre côté elle se relie à des conglomérats qui séparent cet étage des *sables cénomaniens.* Il est possible qu'elle résulte d'une infiltration du phosphate de chaux des sables cénomaniens qui aurait rempli une fente de l'oolithe sous-jacente. (Delesse et de Lapparent, *Ann. des Mines*, [7], II, p. 377.)

Étage callovien d'Allemagne. — A la partie supérieure des couches du *Dogger supérieur*, caractérisées par les *Ammonites macrocephalus* et *ornatus*, et qui correspondent à l'*étage callovien* de d'Orbigny, il existe une zone riche en phosphates. M. Gümbel (*Neues Jahrbuch*, 1868, p. 109) l'a suivie en Franconie, dans le Würtemberg, le grand-duché de Bade, l'Allgau, le Brunswick, etc. ; MM. de Schlaginweit ont même observé de ces nodules au même niveau géologique jusque dans l'Himalaya.

Les nodules sont généralement disséminés dans une couche argileuse. En certains endroits ils sont assez nombreux pour que l'exploitation en soit avantageuse. Des échantillons recueillis entre Rabenstein et Waischenfeld ont donné à l'analyse jusqu'à 36 pour 100 d'acide phosphorique, soit 78,55 de phosphate tricalcique.

Dans les environs d'Amberg, la phosphorite est en masses très volumineuses associées à du minerai de fer qui renferme lui-même de l'acide phosphorique à l'état de vivianite et de kakoxène.

Elle forme une couche très irrégulière, dont la puissance varie de $0^m,50$ à $2^m,50$, et que M. Gümbel a reconnue sur une longueur de 55 mètres avec une largeur continue de 1 à 12 mètres. D'après l'analyse de M. Mayer, elle contient :

Fluor	2,00
Iode	tr.
Acide phosphorique	43,53
Chaux	53,55
Magnésie	0,10
Peroxyde de fer	0,90
Potasse et soude	0,73
	100,81

M. Rammelsberg assigne à cette phosphorite la formule $FlCa + 3(PHO^5.3CaO)$

ce serait ainsi une véritable apatite amorphe, à laquelle certains minéralogistes donnent le nom d'*ostéolite*, à cause de sa ressemblance d'aspect avec l'ivoire. Elle paraît avoir une origine geysérienne, toute différente par conséquent de celle des nodules phosphatés de la zone à *Ammonites ornatus*, et elle est probablement d'un âge plus récent.

Etage oxfordien de la Nièvre et du Cher. — L'*étage oxfordien* du département de la Nièvre présente, dans sa partie supérieure, une couche de $0^m,20$ à $0^m,30$ d'une argile gris verdâtre fossilifère, empâtant de nombreux rognons de même couleur, qui avaient été considérés comme des cailloux siliceux, mais qui ne sont autre chose que des calcaires phosphatés. Leur teneur moyenne en phosphate de chaux tribasique est de 28 à 30 pour 100; un fragment d'ammonite a donné 55 pour 100.

Par sa faune, cette couche se rapporte à la zone à *Ammonites athleta* d'Oppel. Les fossiles y ont un aspect prononcé de roulis et de charriage; si l'on examine avec attention les rognons, on remarque que la plupart d'entre eux sont formés de débris fossiles roulés et détériorés, notamment de pholadomyes. Il résulte de là que ces rognons proviennent d'un remaniement de la couche avec introduction d'acide phosphorique.

On peut observer ces nodules en divers points, notamment dans les environs de Nevers. Sur la route de Paris, la couche est recouverte par l'oolithe ferrugineuse, qui affleure un peu au-dessous de Four-de-Vaux. On trouve donc encore là un exemple de cette association si fréquente du phosphate de chaux et des substances ferrugineuses. (A. de Grossouvre, *Bull. de la Soc. géol. de Fr.* [3], t. VI, p. 315.)

Dans l'étage oxfordien du Cher, on rencontre également des fossiles phosphatés, mais au niveau même de l'oolithe ferrugineuse (La Guerche, près de Foulon). Ces fossiles ont un aspect particulier, analogue à celui des fossiles du gault; ils renferment jusqu'à 26,30 pour 100 d'acide phosphorique, correspondant à 54,30 de phosphate de chaux. (Douvillé et Jourdy, *Bull. de la Soc. géol. de Fr.*, [3], t. III, p. 103.)

Amas dans l'oxfordien du Quercy. — La phosphorite découverte en 1865 par Poumarède sur les plateaux du Quercy est déposée dans des crevasses du calcaire oxfordien. (Malinowski, *Traité spécial des phosphates de chaux natifs*, 1872, p. 110; *Travaux* de MM. Daubrée, Leymerie, Filhol, Delfortrie, Rey-Lescure, etc.) Les gisements sont très nombreux, mais malheureusement irréguliers et peu étendus. La région qu'ils occupent s'étend dans les départements du Lot, de l'Aveyron et du Tarn-et-Garonne, entre Cahors, Figeac, Villefranche et Bruniquel; c'est dans les environs de Limogne, de Larnagol, de Caylus, etc., que sont ouvertes les exploitations les plus importantes. Les crevasses ont d'ailleurs les dimensions les plus variables : tandis que les unes ne renferment qu'une quantité insignifiante de chaux phosphatée, d'autres peuvent en donner plus de 20000 tonnes. Il est à remarquer que les gisements se tiennent à une altitude d'environ 350 mètres et ne descendent guère au-dessous.

La chaux phosphatée du Quercy est amorphe, concrétionnée comme le cal-

caire ou la calamine; elle a quelquefois la structure de l'agate ou du quartz résinite. Elle est le plus souvent de couleur jaune rougeâtre ou brune, parfois bleuâtre ou noire. Les matières qui lui sont associées le plus fréquemment sont la chaux carbonatée et les oxydes de fer et de manganèse. Elle est en outre accompagnée dans plusieurs poches d'une argile rougeâtre ossifère, contenant quelques grains de minerai de fer, et chargée d'une proportion plus ou moins forte de phosphate de chaux, à laquelle on donne le nom de *terre phosphatée.*

La teneur de cette phosphorite varie de 32 à 38 pour 100 d'acide phosphorique. Dans certains fragments, notamment ceux qui sont mélangés de grains roulés de quartz, la richesse se réduit à 25 et même 15 pour 100. Voici quelle est la composition d'un échantillon représentant à peu près la moyenne des gisements :

Eau	5,31
Acide phosphorique	35,33
Chaux	48,72
Magnésie	0,08
Oxyde de fer	2,24
Alumine	2,78
Acide carbonique	3,42
Silice et résidu insoluble	2,12
	100,00
Phosphate tribasique correspondant	77,13

L'analyse chimique y a dévoilé de plus la présence du fluor, du chlore, de l'iode et du brôme. L'iode est parfois même en proportion assez élevée (2 millièmes) pour qu'on ait songé à l'extraire.

Les sources d'eaux minérales qui ont amené le phosphate de chaux sont venues au jour par une série de fissures orientées en général N. 25° E. et dans lesquelles, à mesure qu'elles attaquaient le calcaire, elles ont déposé cette première substance. Quant aux poches remplies d'argile ocreuse et d'ossements d'animaux, elles formeraient un groupe à part et auraient été comblées au contraire de haut en bas.

Les gisements du Quercy ne paraissent pas appelés à un grand avenir. Leur production en 1877 a été de 25 000 à 28 000 tonnes.

Amas dans l'oxfordien de l'Hérault. — M. Vickersheimer (*Ann. des mines,* [7], t. XVI, p. 283) a décrit un gisement de phosphate de chaux qui se trouve dans le voisinage immédiat de la ville de Cette (Hérault) et qui offre beaucoup d'analogies avec ceux du Quercy.

La montagne de Cette, constituée presque entièrement par des calcaires et des dolomies que M. Rouville rapporte, mais avec doute, à l'époque oxfordienne, contient des poches, des crevasses, des fissures irrégulières dans lesquelles s'est accumulé du phosphate de chaux ou de l'aragonite. Les cavités sont quelquefois assez abondamment remplies pour donner lieu à une exploitation avantageuse, mais en tout cas très limitée. La phosphorite est généralement massive, assez dense et disposée en couches concentriques de nuances diverses affectant souvent

la forme rubanée ; rarement elle est terreuse. Sa teneur varie de 40 pour 100 de phosphate tricalcique pour les parties terreuses à 70 pour 100 pour les parties compactes; ce sont les teneurs élevées qui dominent.

Ces dépôts paraissent dus à des actions superficielles et le remplissage des cavités du calcaire se serait effectué de haut en bas; ce qui donnerait peu d'espoir de les voir se continuer à une grande profondeur. Aucun indice ne permet encore de fixer l'époque de ce remplissage.

D'après des renseignements qui nous ont été donnés par M. Aguillon, des dépôts semblables, fort peu étendus, se trouvent aussi dans les fissures des calcaires oxfordiens, entre Frontignan et la montagne de la Gardéole. Le remplissage consiste principalement en une masse argilo-calcaire, parfois ocreuse, contenant quelques nodules de fer hydroxydé et des rognons de phosphorite et de calcite zonées dont le centre est parfois occupé par un morceau de calcaire, et présentant à la partie supérieure des débris d'ossements indéterminables. Contre les parois des cassures, fortement corrodées, sont collées des bandes continues de phosphorite et de calcite zonées. La richesse de ces phosphates en acide phosphorique varie de 10 à 27 pour 100.

Étage corallien. — L'*étage corallien* de Solenhofen, en Bavière, si remarquable par la conservation de nombreux débris organiques, montre quelques concrétions phosphatées.

Étage kimmeridgien. — L'*argile de Kimmeridge* renferme en abondance, sur certains points de l'Angleterre, des moules de chambres d'ammonites contenant 20 à 30 pour 100 de phosphate de chaux, (Favre, *Arch. des sc. phys. et natur.*, t. XLV.)

Dans le même étage du Calvados, à Villerville, MM. Brylinski et Lionnet ont constaté la présence de nodules petits, d'aspect terreux, de nuance gris jaunâtre, fort peu nombreux du reste et sans aucun intérêt pratique jusqu'à présent.

Terrain jurassique de Russie. — M. Yermolow a reconnu l'existence de nodules friables, terreux, grisâtres, contenant environ 59 pour 100 de phosphate, et de nombreux débris fossiles, dans une argile grisâtre du district de Sergatch (gouvernement de Nijni Novgorod) qu'il rapporte à la série jurassique, sans préciser son niveau géologique.

Terrain crétacé. — Le terrain crétacé est le plus important de tous les terrains sédimentaires au point de vue de la concentration de l'acide phosphorique. Nous rappellerons que c'est dans ce terrain que les nodules phosphatés ont été découverts pour la première fois en quantité notable et que les premières tentatives d'exploitation ont été faites en France.

Des sept étages (néocomien, aptien, albien, cénomanien, turonien, sénonien et danien) entre lesquels d'Orbigny a réparti les assises du système crétacé, il n'en est qu'un seul, l'aptien, dans lequel on n'ait pas encore constaté de nodules proprement dits. Les couches des étages albien, cénomanien et danien

sont surtout particulièrement abondantes et elles sont devenues le siège d'exploitations actives dans un grand nombre de localités.

Étage néocomien de France. — Les recherches des géologues n'ont abouti jusqu'à présent qu'à la découverte de rares nodules de chaux phosphatée dans les couches *néocomiennes*. Quant à l'acide phosphorique disséminé intimement dans les roches, c'est encore, comme partout, avec le fer qu'il s'est combiné de préférence. Les minerais de fer néocomiens, que l'on exploite dans l'est de la France (Meuse, Haute-Marne), sont notablement phosphoreux; la proportion d'acide phosphorique s'élève à 1,32 pour 100 dans les nodules de fer carbonaté bleu qui se rencontrent assez fréquemment à la base des gisements de la Meuse. (Sauvage, in Buvignier, *Statist. géol. de la Meuse*, p. 439.)

Au même niveau, il existe dans le département de l'Aube, à Fouchères, un minéral mamelonné disséminé au milieu des sables ligniteux. D'après l'analyse de Berthier, c'est un phosphate de fer hydraté composé de la manière suivante :

Carbonate de chaux..........	9,00
Eau vaporisable à 100°.........	9,00
Eau dégagée au rouge..........	17,00
Peroxyde de fer...............	46,50
Acide phosphorique............	16,00
Silice gélatineuse et sable.......	1,50
	99,00

(Leymerie, *Statist. géol. de l'Aube*, p. 197.)

M. Lory a signalé une petite couche glauconieuse avec nodules phosphatés, placée entre le *valenginien* et les *marnes d'Hauterive*, dans les départements de l'Isère et de la Drôme. (*Associat. franç. Congrès de Nantes*, 1875, p. 676.)

Amas dans le néocomien du Gard. — On a découvert récemment d'importants amas de phosphorite dans des fissures du terrain néocomien du Gard, sur les territoires des communes de Lirac et de Havel. M. de Castelnau a bien voulu nous fournir les renseignements suivants sur ces gîtes qui donnent lieu à des travaux considérables puisqu'ils n'occupent pas moins de 460 ouvriers et que les expéditions faites en 1881 ont atteint le chiffre de 3478 tonnes.

Les gisements de la colline de Sainte-Baume (commune de Lirac) sont renfermés dans les calcaires blancs et cristallins à *Requienia ammonia* qui forment dans le Gard la partie supérieure de l'étage néocomien. A Havel, ceux que l'on exploite actuellement sont contenus dans la zone à *Toxaster complanatus*, à un niveau inférieur au précédent. La phosphorite remplit des cassures qui existaient préalablement dans ces masses calcaires; elle y est accompagnée par des sables argileux, des blocs de calcaire entourés de phosphate de chaux, des débris de polypiers imprégnés de cette même substance. La matière utile s'est en outre répandue à travers les joints de stratification, formant ainsi des amas plus ou moins étendus qui relient les unes aux autres les cassures parallèles.

Cette phosphorite se présente sous les aspects les plus variés. Tantôt elle affecte la forme concrétionnée; tantôt elle est en placages minces, à pâte fine et homogène, blanchâtre ou jaune clair; tantôt ces placages offrent des bandes alternées de couleur grise, blanche, bleu foncé et même noire. La teneur en phosphate de chaux tribasique est généralement élevée; on peut en estimer la moyenne à 60 pour 100; mais elle atteint parfois 84 pour 100.

Ces gisements intéressants qui, comme on voit, présentent de grandes analogies avec ceux du Quercy, paraissent se continuer à une assez grande profondeur. Sur plusieurs points des travaux on est déjà parvenu à 15 mètres environ au-dessous du sol et le minerai n'a pas disparu. C'est sur le territoire de Havel que l'exploitation est la plus active.

Néocomien du Portugal. — Dans le district de Leira, à Granja, paroisse de Monte-Reale (Portugal), la phosphorite se trouve en rognons au milieu des marnes qui encaissent les couches redressées des sables bitumineux qu'on y exploite, et qui appartiennent au *wealdien* ou *néocomien inférieur* de d'Orbigny. Cette phosphorite est associée à des fossiles d'eau douce. (Daubrée, *Mémoires d'Agriculture*, 1867, p. 246.)

Étage aptien. — Nous ne mentionnons cet étage que pour avoir l'occasion de dire que le minerai de fer en grains, exploité si activement autrefois dans les cantons de Grandpré et de Buzancy (Ardennes), contient de 0,40 à 0,70 pour 100 d'acide phosphorique, et que M. Barrois y a trouvé quelques espèces fossiles en phosphate de chaux.

Étage albien du bassin de Paris. — L'*étage albien* présente un développement remarquable dans le bassin de Paris. Il affleure en une bande continue à l'est et au sud de ce bassin, depuis les bords de l'Oise aux environs d'Hirson, par les Ardennes, la Meuse, la Marne, la Haute-Marne, l'Aube, l'Yonne, jusqu'à la Nièvre. Au nord de ce bassin, il a été rencontré dans un nombre suffisant de sondages pour qu'on puisse admettre qu'il est représenté de ce côté vers Valenciennes, Douai, par une série de lambeaux isolés. On constate ensuite sa présence sur la côte à Vissant, dans le Boulonnais, dans le pays de Bray, en Normandie, et dans tous les forages du centre du bassin, tels que ceux de Grenelle et de Passy, qui ont traversé la craie.

Dans toute cette région, la composition de l'étage albien est assez constante à la base, une couche peu épaisse de sables glauconieux, ou *sables verts;* au-dessus, une couche d'argile connue sous le nom de *gault*. A ces deux termes s'ajoute, dans les Ardennes et la Meuse ainsi que dans le pays de Bray, une roche caractérisée par sa forte teneur en silice gélatineuse soluble dans les alcalis et qu'on appelle *gaize*.

C'est dans les sables verts et dans la gaize que se trouvent surtout les nodules de chaux phosphatée en couches régulières.

L'aspect sous lequel les nodules des sables verts se présentent le plus habituellement est celui de rognons arrondis, lisses ou mamelonnés, dont la grosseur varie de celle d'une noix à celle du poing; ils sont compacts, grisâtres ou brun verdâtre à la surface, brun foncé ou noirâtres à l'intérieur, et ils

offrent fréquemment à la cassure des reflets violacés, métalliques. Ils sont rarement homogènes ; ils sont souvent pénétrés, surtout dans la partie périphérique, par de gros grains de quartz, du sable, de la glauconie ; parfois ils sont traversés par des veinules ou des cristaux isolés de pyrite ou de gypse, plus rarement de galène. Tantôt, et c'est le cas le plus fréquent, ils sont isolés dans le sable ; tantôt ils sont soudés plus ou moins solidement et forment une sorte de conglomérat ; dans les environs de Vaubecourt (Meuse), le phosphate de chaux constitue même une masse continue, à contours irréguliers, dans les vides de laquelle pénètre un sable vert argileux très foncé qui, par la dessiccation, acquiert une assez grande dureté.

En un grand nombre de points, les nodules sont accompagnés par des coquillages parfaitement conservés et qui offrent parfois des reflets irisés et nacrés. On trouve aussi des fragments de bois avec sillons de tarets, des fruits de conifères, des dents de squale, des crustacés, des fragments d'os de poissons ou de sauriens, etc. Ces fossiles, qui ont la même composition chimique que les nodules, sont libres ou empâtés par ceux-ci.

L'épaisseur de la couche est assez variable. Elle descend rarement au-dessous de 5 centimètres et ne s'élève guère au-dessus de 18 ; la moyenne peut être estimée à 12 centimètres.

La couche de nodules de la gaize, quoique moins explorée que celle des sables verts, paraît être assez régulière ; c'est à M. Desailly qu'on en doit la découverte. Elle se trouve à la base de la formation ; son épaisseur varie de 5 à 25 centimètres ; mais la moyenne semble être seulement de 10 centimètres. Ces nodules sont plus homogènes que les précédents ; quelquefois cependant, quand on les casse, on remarque au centre une matière blanche qui n'est autre chose que de la gaize englobée par le phosphate de chaux. Ils sont presque toujours à surface lisse, de couleur vert foncé ou noirâtre.

Les nodules dont nous venons de décrire le gisement ont une densité très variable, de 1,30 à 2,90 ; la moyenne est de 2,70. Le poids d'un mètre cube de nodules bien nettoyés oscille entre 1350 et 1600 kilogr. ; ceux de la gaize sont les plus lourds.

Les nodules sont poreux et par conséquent perméables aux liquides et aux gaz. Ils absorbent une proportion d'eau qui peut s'élever à 2,60 pour 100 quand ils sont en poudre fine.

Leur friabilité se modifie notablement par l'exposition à l'air ; au bout de quelques mois, ils se désagrègent avec une plus grande facilité que quand ils sortent de la carrière. La même propriété se constate aussi dans les nodules fraîchement extraits qui se trouvent à une faible profondeur et qui ont été par conséquent soumis aux influences atmosphériques ; on peut expliquer ce phénomène par la décomposition de la matière organique qui entre dans leur constitution.

Les nodules sont formés essentiellement par du phosphate de chaux, du sable quartzeux, de la glauconie, de l'argile, un peu de carbonate de chaux, de l'oxyde de fer et une matière organique. Ils contiennent accidentellement de la pyrite de fer, du sulfate de chaux, de la galène, du carbonate de magnésie et des traces de chlore et de fluor.

Voici quelle est la composition chimique de cinq échantillons de diverses provenances (Nivoit, *Notice sur le gisement et l'exploitation des phosphates fossiles dans le département de la Meuse*, Bar-le-Duc, 1874) :

	1	2	3	4	5
Eau, acide carbonique et matières organiques..	15,00	9,60	10,50	8,00	7,20
Sable et argile.........	27,98	23,80	31,03	39,80	13,50
Acide phosphorique....	18,72	22,03	18,78	16,30	31,00
Acide sulfurique.......	»	2,12	0,89	0,92	1,00
Oxyde de fer..........	4,30	11,30	15,65	10,60	7,50
Chaux................	31,00	29,33	20,80	22,00	38,50
Magnésie.............	2,10	tr.	tr.	0,89	»
Perte et matières non dosées.............	0,90	1,82	2,35	1,49	1,30
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Phosphate tricalcique correspondant.......	40,85	48,07	40,98	35,57	67,64

1. nodules des sables verts, des Islettes (Meuse); 2. id., de Louppy-le-Château (Meuse); 3. id., d'Andernay (Meuse); 4. id., de Beurey (Meuse); 5. nodules de la gaize, de Grandpré.

La matière organique est azotée et une partie de l'azote est à l'état de combinaison ammoniacale. Ainsi les échantillons 1 et 3 contiennent respectivement 0,4 et 0,3 pour 100 d'azote. Cette proportion a son importance et elle ne doit pas être négligée dans l'évaluation de la valeur agricole des phosphates fossiles.

Il faut aussi tenir compte de la potasse contenue dans la glauconie qui accompagne toujours les nodules en plus ou moins forte proportion. Quoique cette matière fertilisante soit engagée dans une combinaison silicatée, la glauconie est assez facilement décomposable pour qu'elle puisse agir sur la végétation. On trouve, dans l'échantillon n° 1, 0,60 pour 100 de potasse; M. Wolf, directeur de la station agronomique de Hohenheim, en a constaté jusqu'à 1 pour 100 dans certains échantillons.

La teneur en acide phosphorique présente de très grands écarts; elle varie non seulement d'une localité à l'autre, mais encore d'un point à l'autre de la même carrière. Dans la couche des sables verts, elle peut descendre jusqu'à 4 pour 100 et s'élever à plus de 23 pour 100; les nodules de gaize, qui sont beaucoup plus riches, renferment de 18 à 31 pour 100 d'acide phosphorique. On peut admettre que la richesse moyenne des nodules des sables verts est de 17 pour 100 d'acide phosphorique correspondant à 37 de phosphate de chaux tribasique, et celle des nodules de la gaize de 25 pour 100 d'acide phosphorique, soit 55 pour 100 de phosphate.

Quelques personnes donnent à tort aux nodules phosphatés de l'étage albien le nom de coprolithes. Si c'étaient réellement des excréments fossiles, on ne saurait expliquer leur accumulation en aussi grande quantité et sur une aussi grande étendue. On doit les regarder comme constitués par les éléments du terrain encaissant, agglomérés par une matière phosphatée.

L'exploitation de ces nodules a pris une très grande importance. Elle s'étend, pour ainsi dire, d'une manière continue sur les affleurements des sables verts

dans les Ardennes et la Meuse ; elle se développe aussi dans la Marne, la Nièvre et le Pas-de-Calais. On peut évaluer à 100 000 tonnes au moins la production annuelle de ces régions.

Albien de l'Ain. — Dans les environs de Bellegarde (Ain), près de la Perte du Rhône, l'étage albien est particulièrement riche en phosphates de chaux. Au lieu d'une seule couche de nodules, le gault en présente trois dont les épaisseurs réunies représentent une puissance utile de $1^m,80$. Ce sont les moules des nombreux fossiles de ces trois bancs qui se composent surtout de phosphate de chaux. D'après M. Grüner (*Bull. de la Soc. géol. de Fr.*, [2], t. XXVIII, p. 62), voici quelle est la composition de plusieurs de ces fossiles phosphatés :

	Phosphate de chaux.	Carbonate de chaux.	Sable vert.
Oursin de Lancrans	70,60	17,40	12,00
Nautile de Mussel	65,30	29,60	5,10
Gryphée de Mussel	52,00	24,25	23,75
Ammonite de Lancrans	46,20	22,80	31,00
Inocérame de Lancrans	38,25	33,55	28,20

Il est à remarquer que c'est dans la partie interne des coquilles qu'a eu lieu la concentration du phosphate de chaux, et que cette concentration est en raison directe de la ténuité des ouvertures par lesquelles a pu s'introduire la substance. Ce fait peut s'expliquer par l'action condensatrice exercée par la matière animale, probablement durant sa décomposition.

Le sable encaissant lui-même accuse à l'analyse 4 à 5 pour 100 de phosphate de chaux, qui paraît provenir de très petits fossiles ou de menus fragments de coquilles plus grandes.

L'exploitation de ces nodules, après avoir été poussée assez activement, a été suspendue il y a quelques années.

Albien dans les autres régions de la France. — L'étage albien contient encore des nodules phosphatés dans d'autres régions de la France. M. Lory (*Descrip. géol. du Dauphiné*) les a reconnus dans plusieurs localités de la Drôme, de l'Isère et de la Savoie ; ils forment au milieu d'une assise de sable quartzeux à ciment argilo-calcaire une couche assez mince et à peu près continue et consistent surtout en moules de coquilles ; leur richesse peut dépasser 65 pour 100 de phosphate de chaux.

Ce même gisement a été constaté par M. de Molon dans le département des Alpes-Maritimes, par exemple aux environs de Grasse, et toujours au même niveau.

Les nodules albiens sont exploités en plusieurs points dans la région S. E. de la France, notamment dans le département du Gard.

Albien en Suisse et en Allemagne. — En Suisse l'albien affleure dans la partie orientale du canton de Vaud, et d'après MM. Escher et Picard, il s'étend

des environs de Schwytz aux environs d'Appenzell. Dans cette région, il contient presque toujours des nodules dont la richesse en phosphate de chaux varie de 36 à 43 pour 100, et il suffit de consulter la carte géologique pour connaître les localités où l'on peut en trouver.

M. Gümbel a signalé l'albien avec phosphorite dans les Alpes de la Bavière et du Vorarlberg.

Albien d'Angleterre. — Le complément du bassin parisien se voit en Angleterre. Aussi l'étage albien n'est pas moins bien développé dans ce pays qu'en France; il y forme une bande qui se continue du Dorsetshire jusqu'au Yorkshire et une seconde bande contournée dans le Sussex, le Surrey et le Kent.

Les phosphorites ont été découvertes sur un grand nombre de points de ces deux bandes, relevés par Elie de Beaumont dans le travail que nous avons cité. Ils présentent la plus grande analogie avec ceux des sables verts de France.

Voici, par exemple, quelle est la composition de deux échantillons de nodules disséminés dans des sables jaunes et bruns très ferrugineux, à Sandy (Brodie, *Geol. Mag.*, III, 153).

Chaux	32,73	26,69
Magnésie et alumine	6,64	4,51
Oxyde de fer	8,08	20,61
Acide phosphorique	22,39	15,12
Acide carbonique	3,06	2,18
Silice	21,93	25,22
Eau	5,17	5,67
	100,00	100,00

Étage cénomanien de France. — A la base de l'*étage cénomanien* ou *craie glauconieuse*, il existe un niveau, assez régulier et parfois assez important pour être exploitable, de nodules phosphatés.

Dans les arrondissements de Sainte-Menehould (Marne) et Vouziers (Ardennes) ces nodules sont disséminés au milieu de sables argileux verdâtres qui recouvrent immédiatement la gaize; ils ressemblent beaucoup à ceux des sables verts; mais ils sont en général plus noirs, plus ferrugineux et se délitent avec une plus grande facilité à l'air. On les exploite notamment près de Sainte-Menehould et à Sainte-Marie ; voici quelle est la composition chimique d'un échantillon provenant de cette dernière localité (Meugy et Nivoit, *Statist. agron. de l'arrond. de Vouziers*, p. 129) :

Eau hygrométrique	2,50
Eau combinée et matières organiques	7,20
Sable et argile	26,30
Oxyde de fer	12,15
Chaux	27,35
Magnésie	tr.
Acide carbonique	6,50
Acide phosphorique	18,00
	100,00
Phosphate de chaux correspondant	39,50

On peut suivre les nodules cénomaniens sur tout le pourtour du bassin parisien. On les observe en effet dans l'arrondissement de Rethel, à la Romagne, à Givron, où ils contiennent de 20 à 26 pour 100 d'acide phosphorique; dans le Nord, à Anzin, Sassegnies, Noyelles, où leur teneur varie de 17 à 29 pour 100 ; à la côte Sainte-Catherine, à Rouen ; dans les falaises de la Hève, près le Havre, en couche épaisse d'environ 15 centimètres ; dans l'ouest de la France, notamment dans les départements de l'Orne, d'Eure-et-Loir et de la Sarthe, à deux niveaux, avec une richesse de 18 à 25 pour 100 d'acide phosphorique.

La craie glauconieuse elle-même contient des proportions notables d'acide phosphorique, comme d'ailleurs presque toutes les couches du terrain crétacé supérieur, même dans les parties privées de nodules. Ainsi on en a dosé 1,56 pour 100 dans la zone à *Pecten asper* des environs de Noyelles. C'est un des motifs pour lesquels le sol de la Flandre et des régions voisines présente une aussi grande fertilité.

Cénomanien d'Angleterre. — En Angleterre, on retrouve des rognons tout à fait semblables dans la craie glauconieuse, notamment à Farnham (Surrey), où ils sont exploités.

Albien et cénomanien de Russie. — La Russie possède des gisements d'une richesse véritablement surprenante. Les explorations géologiques ordonnées par le gouvernement russe ont fait découvrir le phosphate de chaux dans une grande partie du sol d'un immense triangle dont le sommet serait à Saint-Pétersbourg et dont la base relierait Odessa à Orenbourg. M. Yermolow, qui a décrit ces gisements avec beaucoup de soin (*Recherches sur les gisements de phosphate de chaux fossile en Russie,* Saint-Pétersbourg, 1873), en évalue le rendement à 15 ou 20 000 tonnes de phosphorite par hectare dans la région centrale, et à 30 à 60 000 tonnes dans le gouvernement de Tambow, et affirme que la Russie centrale pourrait paver la moitié de l'Europe avec le phosphate de chaux sur lequel elle repose.

Ces gisements se trouvent à deux niveaux dans le terrain crétacé : 1° dans des sables ou grès glauconieux de la base de la craie, qui, d'après leur faune, paraissent correspondre à l'étage albien de France et d'Angleterre ; 2° dans des assises appartenant à l'étage cénomanien.

Les couches du premier niveau ont été observées dans la région occidentale, couverte de steppes ; aussi est-il difficile de les suivre sur une grande étendue. On a pu cependant les reconnaître en un certain nombre de points, surtout dans le gouvernement de Tambow. Là, on rencontre généralement une première couche de nodules phosphatés, sous des grès glauconieux et micacés, puis une seconde couche de blocs ou concrétions en forme de dalles avec des nodules épars, dont l'épaisseur atteint parfois jusqu'à 60 centimètres. Cette dernière couche, qui est de beaucoup la plus importante, repose sur des assises de sable brun verdâtre, contenant aussi plusieurs lits de phosphates et de nodules épars.

La teneur en acide phosphorique est très variable. Dans les parties les moins riches, qui ne se composent que de nodules siliceux, le dosage est de 32 à 37

pour 100 de phosphate de chaux tribasique; dans les roches en dalles et les nodules argileux, il s'élève de 38 à 50 pour 100, et même quelquefois au delà de 60 pour 100.

Dans les environs de Spassk, la roche phosphatée est placée sur des assises sableuses au-dessous desquelles apparaissent des couches argileuses appartenant à la formation jurassique. A la base des sables, il existe une couche de poudingue ou de grès chargée de phosphate de chaux et à laquelle on donne pour cette raison le nom de *grès d'apatite* ou *apatit sandstein*. Ce grès s'est formé à la manière de l'alios des Landes, sous l'influence d'eaux qui ont dissous la chaux phosphatée des couches de nodules, puis se sont infiltrées dans les sables et les ont cimentés; aussi sa teneur en acide phosphorique va en diminuant de de 12 à 4 pour 100, de la partie supérieure à la partie inférieure.

La craie cénomanienne s'étend surtout dans la partie centrale de la Russie, au sud et à l'ouest du gouvernement de Moscou, et c'est dans le gouvernement de Koursk qu'elle comprend les gisements les plus considérables. L'immense bassin qu'ils occupent s'étend bien au delà des limites de ce gouvernement sur une largeur de plus de 150 kilomètres. Le nombre des couches superposées varie de une à trois; quelquefois il s'élève jusqu'à sept, mais alors la plupart ne sont que de simples veines.

Quant au phosphate, il affecte, comme dans l'étage précédent, tantôt la forme de nodules ou rognons, de grosseur très variable, noirs, bruns, gris ou verdâtres, tantôt la forme de larges dalles de 20 centimètres environ d'épaisseur. Ailleurs il apparaît en blocs massifs, presque semblables à de la pierre de taille, constitués par une agglomération de gros rognons réunis entre eux par une espèce de ciment. Cette pierre noirâtre, dont la véritable nature a été longtemps ignorée et que l'on prenait pour une matière ferrugineuse, est désignée sous le nom populaire de *samorod* ou *pierre naturelle*, par opposition à la brique qui est une pierre artificielle. On l'exploitait de temps immémorial pour les constructions et pour le pavage ou l'empierrement des chaussées. Les boues des routes ainsi empierrées produisent d'excellents effets sur les cultures; c'est ce qui a été constaté par les propriétaires riverains.

De nombreuses analyses, faites sur des matières provenant de divers points des couches, ont accusé une teneur en phosphate de chaux variant de 30 à 60 pour 100; on peut admettre que la moyenne est de 35 pour 100. Voici quelle est la composition d'un échantillon de nodules cénomaniens de Koursk :

Matière siliceuse	51,53
Matière organique	1,19
Acide phosphorique	16,48
Acide carbonique	3,25
Soufre	0,33
Fluor	tr.
Chaux	23,80
Magnésie	tr.
Alumine	1,71
Oxyde de fer	0,69
Humidité et perte	1,02
	100,00

La richesse phosphatique semble être en raison de la densité et du degré de coloration des nodules : les nodules siliceux et friables, de nuance grise, sont relativement pauvres; au contraire les nodules denses, argileux, d'un noir foncé, sont bien plus riches en acide phosphorique.

De nombreux débris fossiles répandus dans la masse phosphatée, os, coquilles marines, coraux, spongiaires, bois, etc., contiennent de 30 à 35 pour 100 d'acide phosphorique. La roche encaissante en est elle-même chargée, mais surtout au-dessous des couches de nodules, ce qui doit être attribué à l'infiltration des eaux qui, en traversant ces couches, leur enlèvent du phosphate de chaux et en imprègnent les roches sous-jacentes.

Cénomanien de Galicie. — Les nodules phosphatés que l'on a constatés en couches minces, de 5 à 10 centimètres, dans les sables glauconieux de la Bukowine et de la Galicie orientale, se rattachent peut-être à ceux de la Russie. Un échantillon analysé par M. Schwackhöfer (*Jarh. geol. Reichanst.*, XXI, p. 213) renferme, sur 100 parties :

Acide phosphorique	23,82
Acide carbonique	7,10
Résidu insoluble dans les acides	17,90

Le sable donne à l'analyse de 0,39 à 0,53 pour 100 d'acide phosphorique.

Etage turonien du nord de la France. — La partie supérieure de l'*étage turonien*, ou *craie grise*, du nord de la France, se termine par un sous-étage de craie glauconifère dont l'épaisseur est de 6 à 7 mètres et dont la moitié inférieure se distingue des autres couches par une densité plus grande. Cette assise, développée surtout dans les environs de Lille, se divise elle-même en trois parties : le *tun inférieur*, ou *tun blanc*, est un calcaire compact, très dur, épais de 0m,60 seulement et contenant 10 pour 100 d'acide phosphorique; au-dessus vient une couche de craie très glauconieuse, tendre, phosphatifère par places ; puis le *tun supérieur*, formé de nodules phosphatés de la grosseur du poing, à 10 pour 100 environ d'acide phosphorique, cimentés par un calcaire dur glauconieux.

Turonien de la Dordogne. — M. Meugy a indiqué la chaux phosphatée en nodules compacts, blanc un peu jaunâtre, légèrement micacés, à Gourd-de-l'Arche, près de Périgueux. Ces nodules sont accompagnés de grains verts de glauconie dans une proportion qui paraît s'élever avec leur teneur en acide phosphorique. Ils sont compris entre la zone à *Ammonites peramplus* et la zone à *Spondylus truncatus*, et ils seraient ainsi au même niveau que le tun de la Flandre (*Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, LVI, 1863, p. 770.)

Sénonien des Ardennes.— L'*étage sénonien*, ou *craie blanche*, de l'arrondissement de Rethel (Ardennes) contient à sa base, dans la zone à *Micraster cor anguinum*, une couche irrégulière de phosphate de chaux, découverte par M. Meugy (*Ann. des mines*, [5], t. XI). Ces nodules, que l'on a rencontrés

notamment dans les travaux du tunnel de Perthes, sur le chemin de fer de Soissons à Charleville, sont gris pâle, homogènes et présentent la composition suivante :

Perte par calcination	25,10
Argile et sable	1,65
Oxyde de fer	1,20
Chaux	50,89
Acide phosphorique	21,10
Chlore	0,14
	100,08
Phosphate de chaux correspondant.	46,06

La présence du fluor a été constatée. La matière organique qui accompagne le phosphate de chaux contient 0,25 d'azote.

Sénonien de la Sarthe. — M. Guillier a trouvé aussi un dépôt de phosphate de chaux dans la craie blanche à *Ostrea auricularis* de la Sarthe. Ce dépôt peut former un banc presque régulier, atteignant $0^m,30$ d'épaisseur, notamment à Saint-Paterne et à Château-du-Loir. (*Bull. de la Soc. d'agric. de la Sarthe*, 1871.)

Sénonien de l'Allemagne. — On a trouvé des nodules phosphatés de couleur jaunâtre dans le minerai de fer de Gross-Bulten et d'Adenstœdt (Allemagne du Nord) appartenant à la *craie supérieure.* D'après M. Wicke (*Neues Jahrb. f. Min.*, 1877, p. 211), ils sont de la grosseur d'une noix à celle d'un œuf de poule, jaunâtres, et leur teneur en acide phosphorique est comprise entre 26 et 31 pour 100. Un échantillon exceptionnellement riche a donné à l'analyse les chiffres suivants :

Acide phosphorique	33,33
Acide sulfurique	0,52
Acide carbonique	2,45
Magnésie	0,22
Chaux	42,06
Alumine	3,56
Oxyde de fer	6,98
Fluorure de calcium	2,50
Résidu insoluble	3,34
Eau	1,67
Perte au feu	3,34
	99,97

Ces nodules se signalent, comme on le voit, par une assez forte teneur en chaux fluatée. De même que ceux de la craie de Rethel, ils forment une couche irrégulière.

Sénonien de Lithuanie et de Poméranie. — La *craie à bélemnites* de Mela près de Grodno, sur la rive droite du Niémen, présente une couche de rognons

de sable quartzeux et de glauconie cimentés par du phosphate, de 0m,25 d'épaisseur, dont voici la composition, d'après M. Grewingk (*Neues Jahrbuch*, 758) :

Phosphorite...... 38,35	Phosphate de chaux	32,95
	Fluorure de calcium	3,53
	Phosphate d'alumine	1,87
Dolomie ferrugineuse......... 5,45	Carbonate de magnésie	1,60
	Carbonate de fer	3,85
Quartz, glanconie et alunite...... 55,95	Soude	0,59
	Potasse	0,75
	Peroxyde de fer	0,92
	Alumine	5,03
	Acide sulfurique	0,08
	Silice	42,97
	Eau et matières organiques	4,70
	Humidité	0,91
		99,75

Ce gisement n'est pas assez riche pour pouvoir être exploité.

Dans l'île Wollin, aux environs de Jordanhütte, on trouve des nodules remaniés et déposés sur le rivage, qui paraissent provenir du même niveau géologique et qui renferment quelquefois plus de 43 0/0 de phosphate de chaux (Berendt et Preussner, *Deutsch. geol. Gesell.*, XXIII, 772.)

Étage danien de Belgique. — Dans les environs de Mons, on exploite depuis quelques années un gîte très important de phosphate de chaux situé au-dessus de la craie blanche, dans des assises appartenant à l'*étage danien*. (Cornet et Briart, *Bull. de l'Acad. roy. de Belg.*, [2], XXXVII ; *Ann. de la Soc. géol. de Belg.*, V., p. 11 ; Nivoit, *Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, 1874; Melsens, Petermann, *Bull. de l'Acad. roy. de Bel.*, [2], XXXVIII et XXXIX.)

La *craie brune de Ciply*, qui se trouve à la base de cet étage, constitue une masse peu cohérente, stratifiée en bancs très réguliers. Dans sa partie supérieure, c'est-à-dire sur une hauteur variant, suivant les localités, de 5 à 12 mètres, elle possède le même aspect et renferme un grand nombre de petits grains bruns arrondis dont les plus gros ne dépassent pas le volume d'une tête d'épingle et qui ne sont autre chose que du phosphate de chaux accompagné de carbonate de chaux. En dessous, on rencontre des lits de rognons siliceux, quelquefois phosphatés, et la proportion des grains bruns va en diminuant.

A sa partie supérieure, la craie brune présente des poches dans lesquelles se trouvent des amas d'un poudingue appelé *poudingue de la Malogne*, formé de nodules de couleur brunâtre cimentés par une pâte calcaire, et dont la composition chimique est la même que celle des grains bruns. En raison de son mode de gisement, ce poudingue est assez irrégulier; il peut atteindre plus de 1m,50 d'épaisseur et former quelquefois deux et même plusieurs couches distinctes ; généralement il n'a que quelques décimètres.

C'est sur ce poudingue que repose le *tufeau de Maestricht* qui est lui-même assez phosphatifère. On sait, en effet, que dans les environs de Lanaye, près de Maestricht, de Folx-les-Caves et de Ciply, il existe dans cette craie tufeau une

couche désignée sous le nom de *calcaire à polypiers* ou mieux *à bryozoaires*, qui est éminemment favorable à la formation des nitrates et qui ne renferme pas moins de 1,10 pour 100 de phosphate de chaux. Aussi ce calcaire est-il employé avec profit par les cultivateurs, surtout en mélange avec le fumier.

De plus, la partie inférieure du tufeau, qui est constituée par une roche jaunâtre beaucoup plus dure et d'une texture plus fine que le reste de la formation, renferme de petits nodules phosphatés avec des bélemnites.

Voici quelle est la composition chimique de ces diverses matières :

	1	2	3
Chaux	51,22	53,24	53,03
Magnésie	1,30	0,12	»
Oxyde de fer et alumine	2,56	1,01	0,26
Potasse	0,21	0,19	
Soude	0,53		
Acide carbonique	18,61	28,10	36,11
Acide sulfurique	1,36	0,89	»
Acide phosphorique	22,48	11,66	5,98
Acide silicique	1,14	1,96	1,62
Sable et argile	0,22		
Matières organiques, fluor et chlore	0,37	2,83	3,00
	100,00	100,00	100,00
Phosphate tribasique	49,07	25,45	13,05

1. Nodules du poudingue de la Malogue; 2. craie brune; 3. partie inférieure du tuffeau ou *pierre dure* de Ciply.

La substance organique renferme de l'azote et l'on constate même dans les nodules de l'ammoniaque toute formée.

En quelques points des environs de Ciply, notamment sur le territoire de la commune de Mesvin, on trouve sous un sable glauconifère riche en silex une couche d'une substance en poudre grenue, faiblement agglomérée, de couleur châtain, ressemblant à du sable très ferrugineux.

Cette substance n'est autre chose que du phosphate très riche, ainsi que le montre l'analyse suivante exécutée par M. Petermann (*Bullet. de la Stat. agric. de Gembloux*, n° 24, mars 1881), sur un échantillon moyen après dessiccation :

Matières organiques	5,21
Oxyde de fer et alumine	3,96
Chaux	41,72
Magnésie	0,84
Potasse	1,00
Soude	1,13
Acide phosphorique	27,79
Acide sulfurique	1,18
Acide carbonique	5,06
Sable	10,68
Chlore	tr.
Fluor et perte	1,43
	100,00
Phosphate tricalcique correspondant	60,67
Azote	0,028

La couche a environ 25 centimètres d'épaisseur; mais elle n'est pas continue et elle suit fréquemment des excavations coniques dont les dimensions varient de quelques centimètres à 6 mètres. Elle est constituée par les mêmes petits grains phosphatés que ceux que l'on rencontre dans la craie brune et même dans les pierres dures de Ciply.

Aussi il est très probable que ce gisement remarquable est le résultat d'une épuration naturelle de la craie grise par l'eau, analogue à celle qui a été proposée à l'industrie par M. Melsens pour l'enrichissement de la craie brune. Seulement, outre l'enlèvement mécanique du carbonate de chaux qui, dans cette craie, cimente les grains phosphatés, il y a eu dissolution d'une partie du carbonate faisant partie constituante des grains mêmes.

On a vu plus haut que les nodules liasiques de la Côte-d'Or et des Vosges ont été soumis à une action semblable.

D'après MM. Cornet et Briart, la craie brune est connue en affleurement sur une ligne de 7 kilomètres et demi de longueur, et la surface sous laquelle elle pourra s'exploiter au-dessus de la nappe aquifère n'est pas inférieure à 250 hectares. Le volume de roche en place à enlever sans que l'on ait à recourir aux machines d'épuisement est d'environ 20 millions de mètres cubes renfermant 7 500 000 tonnes de phosphate tricalcique. Ce gisement a donc une importance très considérable, et malgré les grands développements que prennent les extractions, il suffira certainement pendant des siècles aux besoins de l'agriculture.

Terrains tertiaires. — Si on laisse de côté les phosphates de chaux concrétionnés qui paraissent s'être déposés à l'époque tertiaire dans des fissures ou des cavités de terrains plus anciens, tels que ceux du Nassau, du Quercy, etc., on peut dire que la formation tertiaire est une des plus pauvres en rognons de phosphorite et que cette substance y est rarement exploitable. Aussi nous nous contenterons de signaler les gîtes les plus intéressants.

Argile plastique. — L'argile plastique d'Auteuil près de Paris contient des nodules de chaux phosphatée que M. Becquerel a fait connaître dès 1821 (*Mém. de l'Inst. de Fr.*, 1821). Ces nodules sont généralement de nature terreuse et mélangés de bitume, de carbonate de chaux et de pyrite ; on remarque parfois à leur surface de petits cristaux bleus de phosphate de fer ou vivianite. Quelques-uns d'entre eux paraissent être des coprolithes.

Lignites. — On a aussi observé, au sein des lignites du Soissonnais, des coprolithes qu'on croit provenir de crocodiles dont on a retrouvé les débris dans les mêmes localités. (St. Meunier, *Géol. des envir. de Paris*, p. 144.) Il en est de même des coprolithes connus dans le calcaire grossier. Ces rognons sont d'ailleurs très rares, ainsi que ceux de l'argile plastique.

Dans le voisinage des dépôts de lignites tertiaires du Fichtelgebirge, M. Gümbel a signalé des amas de phosphorite analogues à celui d'Amberg (p. 17). On en trouve notamment dans les environs de Kemnath et de Redwitz. L'époque à laquelle se sont formés ces gîtes est assez obscure. Nous ajouterons qu'ils ne sont ni assez réguliers ni assez importants pour être exploités avec avantage.

Calcaire nummulitique de Suisse. — Dans les environs d'Einsiedeln (Suisse), le *calcaire nummulitique* renferme du phosphate de chaux en même temps que de nombreux grains de glauconie qui lui donnent l'aspect d'un grès vert. Malheureusement les dépôts alpins sont situés de telle sorte que l'exploitation en est souvent impossible. (Favre, *Arch. des sc. phys. et natur.*, t. XLV, p. 233.)

Terrain oligocène de Brunswick.— On exploite au Gehlberg, près de Helmstedt (Brunswick), un gisement de nodules phosphatés en couche peu épaisse au milieu d'un sable glauconieux. Des nodules semblables se retrouvent dans les environs de Magdebourg. Ils appartiendraient, d'après M. de Kœnen, à la partie inférieure du *système oligocène*, qui correspond aux assises supérieures de l'*étage parisien* de d'Orbigny (*Neues Jahrbuch*, 1873, p. 660).

Miocène d'Amérique. — Les sables et argiles miocènes de la Caroline, de la Virginie, du Maryland, contiennent en un grand nombre de points des coquilles, des dents, des os fossiles, souvent en quantité considérable. C'est au remaniement de cette formation qu'on attribue les importants gisements quaternaires de la Caroline du Sud dont il sera question plus loin.

Faluns de la Touraine. — Les *faluns* dont on se sert pour l'amendement des terres, et notamment ceux de la Touraine qui sont de l'époque miocène, sont constitués par un mélange d'argile, de sable, de calcaire à tissu lâche et poreux, avec une proportion notable de coquilles, de polypiers, quelquefois d'ossements. Ils sont par conséquent plus ou moins imprégnés de phosphate de chaux et agissent non seulement comme amendement, mais encore comme engrais.

Crag d'Angleterre. — Le *crag*, exploité de temps immémorial sur les côtes dans les comtés de Suffolk, de Norfolk et d'Essex en Angleterre, pour les besoins de l'agriculture, est analogue aux faluns. Les ossements fossiles y sont parfois accumulés en grand nombre, tantôt spongieux et friables, tantôt fibreux et résistants. Voici, d'après Thompson Herapath (*Journ. of the agric. Soc. of England*, t. XII, 1re partie) la composition de deux échantillons des carrières d'os du voisinage de Sutton (Suffolk) :

Eau extraite de 150 à 170°	3,36	2,91
Eau et matières organiques volatilisées au rouge	4,35	3,36
Carbonate de chaux	27,40	26,80
Carbonate de magnésie	0,37	0 29
Sulfate de chaux	0,51	tr.
Phosphate de chaux avec un peu de magnésie	49,63	56,97
Phosphate de fer	6,60	4,80
Phosphate d'alumine	3,40	4,64
Fluorure de calcium	3,62	indéter.
Silice	0,63	0,10
	99,87	99,87
Azote	0,12	

Le crag contient aussi en quelques points des concrétions phosphatées, rares d'ailleurs.

Terrains quaternaires. — Les actions physiologiques ont continué et continuent encore à produire, dans la période quaternaire, des dépôts, souvent exploitables, de matières phosphatées. Tels sont les *amas d'ossements*, les *coprolithes* des cavernes, les *brèches osseuses*, les *terre cimiteriali*, les *Kjökkenmöddinger* ou *débris de cuisine*, le *guano*, la *tangue*, etc.

Amas d'ossements. — Les ossements d'animaux sont parfois entassés en nombre prodigieux sur certains points du globe. C'est souvent dans les cavernes que se trouvent ces sortes de charniers ; ainsi la grotte célèbre de Gailenreuth, en Franconie, a fourni plus de mille squelettes complets d'*Ursus spelæus* et deux cents d'hyènes, de loups, de lions, de gloutons, etc.; celle d'Adelsberg, en Carniole, a été explorée sur une longueur de 12 kilomètres et l'on en a extrait également une grande quantité d'ossements. Nous pourrions en citer une foule d'autres (Solutré, près de Mâcon ; les Eyzies, dans la Dordogne ; Lherm, dans les Pyrénées, etc.) riches en débris de mammifères et même d'homme, et chaque jour on en découvre de nouvelles.

Les débris des animaux contemporains peuvent donner lieu à des amas semblables. Ainsi l'on connaît en Algérie des cavernes habitées par des animaux carnassiers et principalement par des hyènes, qui sont remplies d'ossements mêlés à des déjections et à des matières terreuses. Une partie de ces ossements se conserve à la faveur des stalagmites qui viennent les couvrir, ou des alluvions qui se déposent au-dessus quand les cavernes sont sujettes aux inondations.

Les brèches à ossements sont des sortes de conglomérats remplissant des poches, des boyaux ou des fentes, qui sont composés de débris de diverses roches et d'os cimentés par une terre ferrugineuse, souvent pénétrée de matières animales. Il est évident qu'elles ont été produites par des eaux plus ou moins minérales qui ont entraîné dans des cavités les matières d'origines diverses qu'elles recèlent.

La plupart des brèches osseuses forment, en Europe, une sorte de ceinture autour de la Méditerranée. On en trouve notamment à Cette, à Antibes, à Nice, sur les côtes de l'Italie, sur le littoral de l'Algérie. Il en existe aussi dans bien d'autres régions. Dans les environs de Buenos-Ayres, par exemple, et jusqu'au pied de la chaîne des Andes, Alcide d'Orbigny a observé de vastes amas qui occupent une surface d'environ 95 000 kilomètres carrés et qui sont constitués par un limon rougeâtre enveloppant des squelettes entiers ou des os séparés. Les immenses troupeaux de bêtes à cornes et de chevaux qui paissent librement dans les pampas de la Plata et qui sont souvent décimés par une mortalité effroyable laissent des dépouilles qui viennent s'ajouter aux anciens débris. Ces matières phosphatées sont exploitées et envoyées principalement en Angleterre.

Dans toutes les parties du monde, sous toutes les latitudes, on rencontre des ossements de mammouth, surtout des défenses et des molaires; et, pour le

dire en passant, c'est un fait remarquable que cette grande diffusion des restes d'une seule espèce d'animal. Mais c'est surtout dans les régions glacées de la Sibérie que ces restes se montrent en abondance, et chaque année les rivières qui descendent vers la mer Glaciale rongent des portions nouvelles de leurs rives et y mettent à découvert les os que la terre contient. On sait qu'il n'est pas rare de trouver dans cette contrée, ainsi que dans l'île de la Nouvelle-Zemble, des cadavres entiers de mammouth au milieu des glaces.

Près du détroit de Magellan, les plages sont couvertes d'innombrables ossements de phoques, de morses et de baleines, arrondis sous l'action des vagues. Les marins américains recherchent avec soin ces matières qui sont pulvérisées et livrées à l'agriculture.

Les os de l'époque actuelle ne varient guère de composition et conservent pendant très longtemps leur tissu cellulaire. Ainsi ceux de l'homme et des animaux tirés des pyramides d'Egypte renferment encore, après plus de trois mille ans, toute la matière organique qui leur est propre.

Quant aux ossements fossiles, leur tissu organique a été plus ou moins détruit et remplacé par des matières minérales qui varient avec le milieu dans lequel s'est opérée la fossilisation. Ils sont souvent plus riches en phosphate de chaux que les os actuels qui en contiennent de 40 à 60 pour 100.

Coprolithes quaternaires. — En outre des ossements, on a trouvé dans certaines cavernes ces produits si curieux dont nous avons déjà parlé sous le nom de *coprolithes.* En 1822, Buckland a découvert dans la grotte de Kirkdale (Yorkshire) des excréments d'hyène parfaitement reconnaissables, et dans lesquels abonde le phosphate de chaux; ce qui s'explique parfaitement pour des animaux qui se nourrissaient non seulement de chair, mais d'os.

Kjökkenmöddinger du Danemark. — Sur plusieurs points de la côte du Danemark et à peu de distance du rivage, on observe des accumulations de coquilles qui ont parfois jusqu'à 3 mètres d'épaisseur, 350 mètres de longueur et 80 mètres de largeur. Elles sont mélangées d'os brisés, de cendres, de charbons, de poteries primitives et d'instruments de pierre grossiers. Ces dépôts, auxquels les savants du Nord ont donné le nom de *Kjökkenmöddinger* ou *débris de cuisine,* sont quelquefois recouverts de gravier et de cailloux roulés ; ils sont tout à fait semblables à ceux que forment encore maintenant certaines peuplades sauvages.

Terre cimiteriali d'Italie. — Les *terre cimiteriali,* ou *terres à cimetières,* que l'on rencontre dans plusieurs localités des provinces de Parme, de Modène et de Reggio, formaient le sol d'anciennes stations, à une époque antérieure à la domination romaine; car on y rencontre, entre autres vestiges, des armes et des instruments en pierre. Ces terres, riches en phosphate, en matière animale, et même en ossements, sont utilisées comme amendement. (Daubrée, *Ann. des mines,* [6], XIII, p. 81.)

Guano. — Sur le littoral du Pérou et de la Bolivie, et dans quelques autres

contrées, les oiseaux marins accumulent depuis longtemps des déjections, auxquelles se mêlent des débris d'os, des graviers, de la terre. C'est à ce produit, dont l'agriculture fait un si grand usage, qu'on donne le nom de *guano*.

Les dépôts de guano les plus célèbres sont ceux des îles Chinchas. Ils contiennent en moyenne 12 pour 100 d'acide phosphorique et 14 pour 100 d'azote.

On peut assimiler au guano les excréments déposés par les chauves-souris dans un grand nombre de grottes (Arcis-sur-Cure près d'Auxerre; Baume-Ponterry, dans les environs de Draguignan, etc.). Ces matières renferment de 3 à 4 pour 100 d'acide phosphorique; elles sont surtout riches en substances azotées.

Il est à remarquer que dans les pays où il pleut rarement, le guano est riche en matières azotées. Au contraire, celui qui a été soumis à l'action dissolvante des grandes pluies est pauvre en azote et presque exclusivement phosphaté; la partie inférieure du dépôt peut même se cimenter sous l'influence des dissolutions qui le traversent et se transformer en un véritable phosphate de chaux minéral qui comble quelquefois des fissures du terrain sous-jacent.

Phosphorite des Antilles. — La *sombrerite*, que l'on exploite à Sombrero et dans d'autres petites îles des Antilles, s'est formée de cette manière. C'est une substance compacte, blanche ou rougeâtre, qui, d'après M. Phipson (Barreswill, *Rep. de chim. appliq.*, févr. 1863, 77), présente la composition suivante :

Phosphate de chaux........	65,00
Phosphate d'alumine.......	17,00
Carbonate de chaux........	5,00
Chlorure de sodium........	1,44
Sulfate de chaux...........	1,36
Silice	1,00
Crénate d'ammoniaque......	0,20
Eau.................... .	9,00
	100,00

Un gisement remarquable, découvert il y a quelques années dans l'île de Curaçao, paraît avoir une origine analogue. (L. Meyn, *Zeitschr. der geol. Gesell.*, t. XXXI, p. 697). La phosphorite s'y présente comme une sorte de rempart énorme qui entoure la base d'une montagne de calcaire corallien; elle a les caractères les plus divers, mais elle ressemble le plus souvent à une brèche ou à un conglomérat et elle est de couleur grise ou brune, parfois zonée. Ce gisement ne serait autre chose qu'un banc de coraux, pénétré par les parties solubles d'un dépôt de guano disparu, et transformé en phosphate.

La teneur en acide phosphorique varie de 38,45 à 40,60 pour 100. Voici quelle est la composition de la roche :

Eau	0,68	1,20
Carbonate de chaux	6,93	6,64
Sulfate de chaux	1.09	»
Phosphate de chaux	85,05	86,90
Phosphate de magnésie	2,75	1,50
Oxyde de fer	0,35	0,43
Fluorure de calcium	0,86	0,37
Silice	0,50	0,30
Matières organiques	1,79	0,32
Alcalis	»	2,34
	100,00	100,00

En 1879, on avait déjà livré au commerce un million de tonnes de phosphorite provenant de Curaçao.

On observe quelquefois dans les gîtes de guano des îles Aves et à Sombrero des cristaux, dérivés du prisme rhomboïdal oblique, de phosphate de chaux hydraté. C'est une espèce minérale à laquelle on a donné le nom de *brushite* et qui a pour formule $PhO^5.(CaO)^2.(HO)^5$.

Tangue. — Les dépôts littoraux qui se forment sous nos yeux contiennent parfois des proportions notables de phosphate de chaux. Ainsi la *tangue,* ou *cendre de mer,* des côtes de Bretagne, est une vase sableuse fine, composée de menus débris de granite, de fragments de coquilles marines et de carapaces de diatomées, dans laquelle la teneur en acide phosphorique peut s'élever accidentellement jusqu'à 1,40 pour 100. La présence de cette substance est due surtout à la décomposition de petits poissons plats qui abondent dans certains estuaires, en particulier dans celui du Mont-Saint-Michel (Besnou, *Bull. de la Soc. géol. de Normandie,* VI, p. 723). Les cultivateurs attachent un grand prix à l'usage de la tangue.

Phosphates de la Caroline du Sud. — On peut encore rapporter à la période quaternaire les nodules phosphatés de la Caroline du Sud (Holmes, *The phosphatic rocks of south carolina*). Ces nodules forment une couche dont l'épaisseur est généralement de cinq à six mètres et quelquefois davantage, mais sur certains points se réduit à un mètre; ils sont mêlés de débris de fossiles marins d'âges différents appartenant à plusieurs étages de la formation tertiaire, ainsi que d'animaux terrestres de l'époque diluvienne, et même de produits grossiers de l'industrie humaine.

La couche repose sur le sable post-pliocène et elle est recouverte par des alluvions modernes, quelquefois même par des couches de sel. Elle se serait ainsi formée à l'époque diluvienne; mais, d'après M. Holmes, elle proviendrait du remaniement et de la transformation d'une couche de marne tertiaire qui est très riche en débris fossiles.

Ce gisement est exploité sur une grande échelle dans les environs de Charleston et sur les bords de la rivière Ashley. Les nodules sont de deux sortes : les uns, compacts, siliceux, noir foncé, riches en matière organique, parais-

sent être les plus anciens ; les autres, d'une nuance plus claire, spongieux, criblés de perforations, offrent l'aspect du coke. La richesse en acide phosphorique varie entre 23 et 30 pour 100, ce qui correspond à 50,14 et 65,40 de phosphate tricalcique ; une partie de l'acide phosphorique est combinée à l'alumine et au fer. Le reste des nodules est formé par du carbonate de chaux, du sulfate de chaux, du sable et des matières organiques. Voici d'ailleurs une analyse due au professeur Bouck, de New-York :

Eau	3,60
Sable	10,38
Matières organiques	5,45
Sulfate de chaux	5,57
Carbonate de chaux	8,38
Phosphate de chaux	62,03
Phosphate de fer et d'alumine	4,31
Chlorures	0,28
	100,00

On expédie en Angleterre des quantités considérables de phosphate de la Caroline du Sud.

§ 2. — PHOSPHATE DE CHAUX DANS LES ROCHES ÉRUPTIVES.

Toutes les roches éruptives sans exception sont pour ainsi dire imprégnées d'acide phosphorique à l'état d'apatite le plus souvent indiscernable, et plus rarement de vivianite ou de fluophosphate d'alumine. Cet acide entre même parfois dans la composition des minéraux constitutifs ou adventifs des roches ; tel est le cas pour la tourmaline, pour certains feldspaths, pour quelques variétés de micas, etc.

On peut admettre comme limites extrêmes de la teneur des roches éruptives en acide phosphorique disséminé les chiffres de 0,20 et 1 pour 100. Il est intéressant de remarquer que ce sont les roches basiques, telles que les laves, les basaltes, les dolérites, les trachytes, qui sont généralement les plus phosphatifères. Il y a là une frappante analogie entre les procédés de la nature et ceux de l'industrie. En effet, quand les métallurgistes, qui redoutent le phosphore au moins autant que les agriculteurs l'apprécient, ont à traiter des minerais de fer phosphoreux, ils font en sorte de rendre le laitier le plus basique possible afin de lui faire absorber une plus grande proportion de phosphore ; de même quand ils veulent transformer en acier des fontes phosphoreuses, ils ont soin de remplacer par un garnissage en chaux et magnésie, dans le convertisseur Bessemer, les briques siliceuses employées pour les fontes de bonne qualité.

La chaux phosphatée se sépare parfois en veinules ou en cristaux de dimensions appréciables, et ce sont encore les roches basiques qui donnent les plus beaux échantillons de ces derniers. Le basalte de l'Oldenwald, par exemple, montre des fissures tapissées de prismes hexagonaux d'apatite et des veines ou

des nids d'ostéolite. On sait d'ailleurs que l'apatite peut se former par sublimation dans les fentes et cavités des roches volcaniques et qu'on l'a observée dans les produits des éruptions du Vésuve.

Gisements de la province de Murcie. — Dans le terrain volcanique de Jumilla (province de Murcie, en Espagne), M. de Luna (*Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, 1859, 1er semestre, p. 802) a signalé la présence de la chaux phosphatée qui constitue, sous une couche peu épaisse de carbonate de chaux, de grandes masses très poreuses, de couleur rouge, pénétrées de cristaux d'apatite de nuance jaune verdâtre et de quelques cristaux brillants de fer oligiste. La densité de cette substance est de 1,713 et sa composition peut être représentée de la manière suivante :

Phosphate de chaux avec quelques centièmes de phosphate de magnésie, d'alumine et de fer.....	45,00
Carbonate de chaux............	10,90
Fluorure de calcium.......	0,38
Silice.........................	38,44
Peroxyde de fer.	5,28
	100,00

Un autre gisement important est situé dans la même province, dans un lieu appelé Sierra Alhamilla. La phosphorite y est blanche, friable, d'une densité de 2,37 ; mais elle ne donne pas à l'analyse plus de 25 à 30 pour 100 de phosphate de chaux. Voici quelle est la composition d'un échantillon, d'après M. de Luna :

Phosphate de chaux.............	25,07
Sulfate de chaux...............	34,35
Peroxyde de fer................	3,10
Fluorure de calcium............	0,18
Alumine, chaux et magnésie.......	7,00
Silice, eau et perte.............	30,30
	100,00

On remarquera la forte proportion de sulfate de chaux.

Roches éruptives altérées. — Dans les roches éruptives en voie de décomposition, l'acide phosphorique se concentre quelquefois d'une manière remarquable. Ainsi des roches granitiques altérées, provenant de Bolivie et analysées à l'Ecole des mines de Paris, ont donné de 5,60 à 19,40 pour 100 d'acide phosphorique, suivant le degré d'altération. (Delesse et de Lapparent, *Ann. des mines*, [7], X, 498.)

Dans une argile brun rougeâtre paraissant provenir de la décomposition d'un basalte à Bruthen-Creek (État de New-York), M. Ulrich (*Ann. des mines*, [6], XX, 505) a trouvé des concrétions noduleuses formées de phosphorite impure

et accompagnées quelquefois de carbonate de cuivre. En voici la composition :

Silice	56,31
Peroxyde de fer............	2,58
Phosphate de chaux........	33,16
Carbonate de chaux........	7,95
	100,00

Le phosphate de chaux du Nassau est souvent associé à une roche pyroxénique décomposée, désignée sous le nom de *spilite* ou *schalstein.* Ainsi au Königsberg, la phosphorite et l'ostéolite forment dans cette roche des nids irréguliers qui s'exploitent avec avantage et atteignent sur certains points jusqu'à 5 mètres d'épaisseur. (Ludwig, *Notizblatt des Vereins für Erdkünde*, [3], VII, p. 158.)

La roche décomposée, ou sorte de *palagonite* qui recouvre sur une épaisseur de 10 mètres le basalte massif du Steinrother Kopf, dans le Westerwald, se distingue par sa richesse en phosphate. La phosphorite s'y trouve tantôt en petites particules, tantôt en morceaux assez gros, de couleur blanche ou gris clair ; elle remplit également les joints du basalte. On a déjà extrait 8000 kilogrammes de ce minéral qui présente la composition suivante :

Acide phosphorique........	36,08
Chaux................ ..	51,88
Oxyde de fer et alumine. ...	1,96
Silice.....................	1,75
Résidu insoluble.........	2,27
Eau,acide carbonique et perte	6.06
	100,00

(Heusler, *Verhandl. des Natur. Ver. von Bonn,* [4], VIII, *Sitz,* p. 7.)

§ 3. PHOSPHATE DE CHAUX DANS LES FILONS.

On sait que le phosphore joue dans les filons un rôle à peu près comparable à celui de l'arsenic, du soufre, du tellure, de l'antimoine, etc. Aussi on doit s'attendre à trouver des minéraux phosphatés parmi les substances de remplissage de ces anciennes fissures.

Nous n'énumérerons pas les nombreux gisements de ce genre dans lesquels on rencontre l'apatite à l'état accidentel. Nous rappellerons seulement que ce minéral accompagne particulièrement les minerais d'étain (Cornouailles, Saxe, Bohême, etc.), l'oxyde de titane (Saint-Gothard), la tourmaline dans des filons de quartz (Devonshire), etc., et nous nous contenterons de dire quelques mots des filons dans lesquels elle est assez abondante pour être exploitée, tels que ceux de Scandinavie et d'Espagne.

On peut rattacher à une origine analogue et classer dans ce groupe les dépôts concrétionnés, formés par des sources minérales, dont les analogies avec les filons sont si grandes. Tels sont les gisements du Nassau, de Ramelot, d'Amberg, du Quercy, etc., que nous avons décrits précédemment.

Gisements de Norvège. — Les filons connus depuis longtemps en Norvège dans les environs de Krageroe et d'Arendal, et dans la Laponie suédoise à Gellivara, sont enclavés dans le terrain primitif. La phosphorite est généralement intercalée d'une façon plus ou moins régulière entre les schistes cristallins. A Bamble, où l'exploitation est poussée avec le plus d'activité, il y a cinq couches superposées et presque horizontales, dont la puissance varie de $0^m,60$ à 2 mètres.

Cette substance est cristallisée, rose ou blanche. Elle est souvent accompagnée de chlorite, de mica, d'amphibole, de fer titané cristallisé, et elle est en relation avec les amas de minerai de fer subordonnés aux gneiss. On trouve aussi des cristaux isolés, enchâssés dans les schistes environnants, qui sont d'une grande pureté et ont la composition chimique de l'apatite.

Quant à la composition des couches de phosphate de chaux, elle est assez variable et elle s'éloigne notablement de celle de l'apatite. Voici, en effet, quelques analyses de la phosphorite de Krageroe, dues au docteur Vœlker :

	Apatite rose.		Apatite blanche.	
Eau hygroscopique	0,43	0,43	0,19	0,30
Eau de constitution	0,40	0,40	0,23	0,20
Acide phosphorique	41,88	41,74	41,25	42,28
Chaux	53,45	54,12	56,62	53,35
Chlorure de calcium	1,61	1,61	0,41	2,16
Magnésie	»	0,20	0,29	0,92
Phosphate de fer et d'alumine	1,66	0,45	0,38	
Parties insolubles	1,24	0,97	0,82	0,99
Alcalis	»	0,50	0,17	»
	100,67	100,42	100,36	100,20

La chaux phosphatée de Bamble contient en moyenne 42 pour 100 d'acide phosphorique et 52 de chaux.

Gisements d'Espagne. — Il existe dans la province de Cacérès, en Espagne, des gîtes importants de phosphorite (*Mém.* de MM. Egozcue y Cia et Mallada, analysé par Delesse, *Bull. de la Soc. centr. d'Agr. de Fr.*, 1877). Cette substance se trouve en filons généralement bien caractérisés, quelquefois en amas dans le granite et dans les terrains de transition. Elle se montre sous des aspects très variés : tantôt elle est à l'état d'apatite, et alors elle a une structure bien cristalline, une couleur vert pâle et une densité qui varie de 3,41 à 3,04; tantôt elle est à l'état de phosphorite et dans ce cas sa densité n'est plus que de 2,6 à 3; on y distingue d'ailleurs les variétés palmée, testacée, compacte, terreuse et résinoïde.

Voici quels sont les résultats des analyses faites au laboratoire de l'École des Mines de Madrid sur les principales variétés :

	1	2	3	4	5	6
	—	—	—	—	—	—
Phosphate de chaux........	89,68	78,16	74,40	80,77	84,04	40,78
Fluorure de calcium.......	5,39	2,18	3,08	1,03	5,05	2,51
Chlorure de calcium.......	»	0,15	tr.	tr.	tr.	tr.
Carbonate de chaux........	»	11,30	20,45	17,00	»	3,18
Sulfate de chaux..........	»	0,92	tr.	tr.	tr.	»
Peroxyde de fer...........	1,15	1,10	0,50	0,08	0,43	0,31
Sesquioxyde de manganèse..	0,39	tr.	tr.	»	tr.	tr.
Alumine..................	1,30	tr.	tr.	»	tr.	»
Silice....................	1,90	5,60	1,10	0,10	10,00	52,66
Eau.......................	»	0,25	0,05	0,85	0,10	0,30
Perte.....................	0,19	0,34	0,42	0,17	0,38	0,26
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

1. Apatite de la mine Seguridad, à Zarza la Grande; 2. phosphorite palmée et cristalline de la mine Fortuna, Zarza la Grande; 3. phosphorite palmée et terreuse de la mine San Salvador, Calerizo de Cacérès; 4. phosphorite testacée, présentant des zones gris bleuâtre et jaune de miel, et ressemblant à de l'agate, de la mine Confianza; 5. phosphorite terreuse de la mine Esmeralda, Cacérès; 6. phosphorite terreuse de la mine Abundancia, Cacérès.

D'autres analyses ont encore donné 75 pour 100 de phosphate de chaux pour la variété compacte et de 79 à 82 pour 100 pour la variété résinoïde. Quelques-unes de ces variétés ressemblent beaucoup à celles du Quercy.

Parmi les minéraux associés le plus intimement à la chaux phosphatée de Cacérès, le plus fréquent est la silice; viennent ensuite la chaux carbonatée et l'argile, qui est souvent ferrugineuse. On peut citer aussi les oxydes hydratés de fer et de manganèse, parfois très abondants dans certains filons, le fer oligiste micacé, la pyrite, etc.

Les filons qui traversent le granite sont très nombreux; mais ils ont une épaisseur irrégulière et se réduisent quelquefois à des veinules; la composition en est en outre très variable et le quartz y prend trop souvent un grand développement au détriment de la phosphorite. Aussi ils ne paraissent pas avoir une grande importance au point de vue industriel.

Les filons enclavés dans les schistes paléozoïques sont d'un meilleur rendement. L'un des plus remarquables est celui qui est nommé Costanaza, dans les environs de Logrosan, et qui a été suivi sur une longueur de plus de 4 kilomètres. Il est exploitable sur l'étendue d'un kilomètre; sa puissance, qui peut atteindre 11 mètres, est en moyenne de 2 mètres; son rendement en chaux phosphatée est d'environ 60 pour 100. La phosphorite de Logrosan était connue dès le treizième siècle; on avait déjà remarqué à cette époque sa phosphorescence toute spéciale.

La chaux phosphatée qui est encaissée dans les calcaires dévoniens s'y montre en filons irréguliers ou en amas; elle se rencontre seulement vers le contact de ces calcaires avec les schistes sous-jacents. On l'exploite aux environs de la ville de Cacérès. A la Alizeda, elle contient peu de quartz et elle est spécialement associée à une argile rouge ferrugineuse tout à fait semblable à celle qui accompagne la phosphorite du Quercy.

La production annuelle des mines de Cacérès atteint actuellement 50000

tonnes. La plus grande partie de cette production est expédiée en Angleterre, pour la fabrication des superphosphates.

Les caractères minéralogiques et géologiques de la chaux phosphatée de la province de Cacérès montrent bien qu'elle a été déposée par des sources thermo-minérales venant de l'intérieur de la terre.

Dans cette région de l'Espagne, l'émersion de sources riches en acide phosphorique paraît d'ailleurs s'être continuée jusqu'à l'époque actuelle. C'est en effet dans la Sierra de Bejar que sourd la source de Montemayor dont nous avons parlé plus haut et qui est si remarquable par sa teneur élevée en phosphate.

Gisements du Portugal. — Les gîtes de phosphorite de la province de Cacérès se prolongent dans l'Estramadure portugaise. On les a retrouvés notamment aux environs de Portalegre et Marvao, où ils sont enclavés dans des schistes, immédiatement au-dessus des terrains granitiques. Cependant ils sont moins riches.

En terminant cette étude, nous devons insister sur la conclusion pratique qui s'en dégage : c'est que le manque de phosphate de chaux n'est pas à redouter, si importante qu'en soit l'exploitation, et que notre globe tient à la disposition des générations futures d'inépuisables réserves de cette substance, aussi nécessaire à l'agriculture que la houille l'est à l'industrie.

PHOSPHATES ET SUPERPHOSPHATES

Par M. KOLB

Pl. 5.

HISTORIQUE

« Sans phosphore, pas de pensée », a dit un physiologiste allemand. Cet axiome un peu hardi n'eût certes pas été aussi justement contesté si Moleschott s'était contenté de dire : « Sans phosphore, pas de pain, pas d'agriculture ».

A ce point de vue, la question des phosphates est d'un immense intérêt. Les quantités d'acide phosphorique consommées annuellement par l'agriculture se chiffrent en effet par millions de tonnes et tendent à augmenter encore de jour en jour. Cette industrie des phosphates, aujourd'hui si puissante, ne remonte cependant pas à plus de soixante ans, car c'est vers 1822 qu'elle naquit de la façon la plus obscure et la plus modeste.

Les progrès rapides de l'industrie sucrière jetaient alors aux décharges publiques des quantités de noirs de raffinerie de plus en plus considérables. M. Favre, maire de Nantes à cette époque, remarqua un jour en se promenant, que la végétation était beaucoup plus vigoureuse dans les terrains environnant les dépôts de noirs. Il en sema alors sur ses propres terres, et le succès le plus complet répondit à cet essai. Néanmoins il trouva d'abord peu d'imitateurs ; on attribua l'effet obtenu au peu d'azote contenu dans ces noirs ; ce n'est que peu à peu qu'on se rendit compte de l'action réelle des phosphates, et alors vint la vogue que confirma partout l'expérience.

Le succès des résidus osseux une fois bien établi, on chercha d'autres sources de phosphates. La découverte des coprolithes apporta au commerce un élément nouveau, puis vinrent les apatites d'Espagne, les phosphorites d'Allemagne, celles du Lot, des Ardennes et de diverses autres régions.

Ces différents phosphates employés à leur état naturel produisirent tous des effets utiles, mais à des degrés très différents, et l'on ne tarda pas à les classer par catégories d'après leur pouvoir fertilisant. Comme tous les auxiliaires en agriculture, ils n'ont en effet d'action qu'à la condition d'être assimilables, en d'autres termes, de pouvoir à la longue se dissoudre dans les dissolvants qu'ils trouvent dans le sol, tels que l'eau chargée d'acide carbonique et l'humus des terres noires qui, d'après M. Dehérain, agirait par l'acide acétique qu'il contient.

Mais si l'assimilabilité de ces phosphates est variable, elle est en tous cas très lente, même lorsqu'on la facilite par le broyage ou la pulvérisation. De plus, les dissolvants que fournit la nature seraient bien peu nombreux si l'on ne venait à son aide. Aussi Liebig proposa-t-il, en 1840, d'augmenter l'assimilabilité des phosphates en les arrosant avec de l'acide sulfurique, de façon à les rendre en partie solubles.

De ce conseil nous vînt l'industrie des superphosphates qui fit de rapides progrès en Angleterre, en Allemagne, puis en France, et qui donna des résultats tels, que l'on peut dire d'une manière générale qu'aujourd'hui le kilogramme d'acide phosphorique soluble se paye environ le double du kilogramme d'acide phosphorique insoluble.

Pour la culture, le remplacement des phosphates insolubles par les superphosphates facilement assimilables dans tous les terrains, constitua un progrès considérable. Outre qu'ils assuraient au cultivateur une utilisation complète et surtout rapide de son engrais, ils lui ont garanti une assimilabilité constante, indispensable aujourd'hui pour le calcul raisonné et méthodique de ses amendements.

Malgré ces avantages, il semble pourtant que ce ne doive pas être encore là le dernier mot de l'emploi de l'acide phosphorique.

Depuis ces dernières années, en effet, on préconise beaucoup l'usage des phosphates précipités insolubles dans l'eau, mais essentiellement assimilables en terre.

Beaucoup plus riches sous cette forme que les superphosphates, ils ont sur ceux-ci le grand avantage de ne courir aucun risque d'être entraînés par les pluies dans le sous-sol où ils seraient perdus pour la plante. Tout aussi assimilables qu'eux, mais se dissolvant moins rapidement, leur effet se fait sentir progressivement jusqu'à la fin de la végétation, au moment où ils sont le plus nécessaires, dans le blé par exemple, pour la formation du grain. Ils conviennent enfin tout spécialement, surtout dans les terres légères, pour les plantes à racines superficielles qui ont le temps de les absorber avant qu'ils ne descendent trop bas en terre. Comme prix, par suite même de leur mode de fabrication, ils semblent devoir également lutter avantageusement avec les superphosphates; aussi nous n'hésitons pas, après avoir indiqué les origines de ce produit, à considérer cette forme des phosphates comme celle de l'avenir.

PHOSPHATES D'OS

Noir d'os. — Ainsi que nous l'avons dit en commençant, les noirs d'os furent, comme phosphates, les premiers employés, et pendant longtemps les plus répandus. Actuellement encore, notamment en Bretagne, ils sont fort recherchés et on les paye un prix très élevé.

Ces noirs sont de plusieurs natures : les noirs revivifiés, les noirs de lavage et les noirs de raffinerie. Les os convenablement dégraissés, puis calcinés en vase clos, constituent, après destruction des matières organiques, une masse noire, légère et poreuse, ayant conservé la forme primitive de l'os et dans laquelle il ne

reste que du charbon très divisé, intimement lié avec le phosphate de chaux. Ces noirs sont alors concassés en grains réguliers plus ou moins fins, et utilisés en sucrerie pour la filtration des jus sucrés. Après chaque emploi ils sont lavés, traités à l'acide pour enlever la chaux qu'ils ont pu absorber, et recalcinés pour détruire les matières organiques qui s'y sont accumulées. On leur rend par ce traitement tout ou partie de leur pouvoir absorbant, et ils rentrent dans le travail. Mais à la longue il arrive un moment où les pores du noir, définitivement obstrués, ne permettent plus leur réemploi, ou bien c'est le grain qui par ces revivifications successives s'est délité, a diminué de volume et est devenu trop fin pour les filtres qui se boucheraient.

A ce moment, ils sortent de la circulation et sont vendus comme engrais, à l'état sec, sous le nom de noirs revivifiés ou noirs de blutage, et contiennent alors environ 70 pour 100 de phosphate de chaux $PhO^5,3CaO$.

Mais pendant les lavages dont nous avons parlé, il se produit le triage d'une autre qualité de noirs. L'eau en effet, en sortant des laveurs, entraîne avec elle constamment des particules de noir excessivement ténues qui restent en suspension dans le liquide avec les autres matières poussiéreuses dont le noir revivifié peut être souillé. Toutes ces poussières viennent à la longue se déposer dans de grandes citernes ou déposantes que l'eau doit traverser lentement avant de s'écouler à la rivière.

Elles s'y accumulent petit à petit, et, lorsque le moment est venu, on interrompt le passage de l'eau, on laisse le dépôt se sécher spontanément à air libre, et on retire alors de ces fosses une masse solide, mais encore humide, moins riche en phosphate que les blutages, contenant beaucoup plus de silice et de charbon, mais titrant cependant environ 55 pour 100 de phosphate tribasique avec 25 pour 100 d'humidité. C'est ce qui constitue les noirs de lavage.

Les noirs de raffinerie sont d'une tout autre nature par suite même de leur mode d'emploi. En raffinerie, en effet, de simples passages des sirops sur des filtres à noir ne suffisent pas pour arriver à une décoloration complète. On est forcé de les faire bouillir avec du noir neuf réduit en poudre tout à fait fine. On ajoute de plus dans la chaudière une certaine quantité de sang, on brasse convenablement le tout et on commence à chauffer. Par la chaleur l'albumine contenue dans le sang se coagule, entraînant dans une sorte de réseau très épais toutes les matières colorantes, ajoutant ainsi son action à celle du noir qui se trouve englobé du reste dans le magma qui vient se réunir à la surface du liquide.

Ainsi accompagnés de matières organiques, les noirs de raffinerie forment un engrais excellent, non seulement comme phosphate, mais aussi comme azote, surtout après avoir été abandonnés en tas pendant quelques mois.

La fermentation qui ne tarde pas à se produire donne des acides lactique et acétique qui favorisent la solubilisation du phosphate de chaux et saturent l'ammoniaque provenant de la décomposition lente de la matière animale.

On a dans le temps composé un engrais semblable en mélangeant avec les noirs de blutage ou de lavage, du sang et des dégras d'os et en abandonnant le tout à la fermentation; mais nous ne nous y arrêterons pas davantage, ce mélange rentrant dans la question des engrais composés, traitée ailleurs.

Quelle que soit du reste la nature des noirs d'os en général, ils constituent un engrais de réserve, ne s'épuisant pas en une seule année, et fournissant à la terre, tout en l'ameublissant, un stock de phosphate qui élèvera graduellement sa fertilité.

Os verts. — Ces produits d'os ne sont du reste pas les seuls usités. Dans plusieurs parties de la France, en Auvergne par exemple, et tout spécialement en Angleterre, on se sert beaucoup d'os verts, c'est-à-dire d'os n'ayant subi aucune manipulation, tels qu'ils arrivent de la consommation ménagère et des équarrissages. Pour produire un effet utile, ces os ne peuvent pas rester entiers et c'est par la division qu'ils acquièrent une assimilabilité proportionnelle à leur finesse. Ainsi, tandis que les os verts simplement concassés en petits morceaux mettent cinq années environ à produire tout l'effet que l'on doit en attendre, les râpures d'os des fabricants de boutons ne persistent que pendant deux années, grâce à leur grande division.

Ce concassage des os s'opère, suivant les endroits et l'importance de leur emploi, soit au moyen de marteaux à main dont la tête est taillée en pointes de diamant, soit au moyen de meules ou de cylindres cannelés en fonte, pouvant se rapprocher à volonté et entre lesquels les os se broient jusqu'à telle finesse que l'on puisse désirer.

Avant concassage, on fait du reste bouillir les os afin d'enlever les corps gras qui pourraient donner des savons calcaires, lesquels protégeraient l'os contre les influences atmosphériques, retarderaient sa décomposition et par suite son utilisation.

Les os verts tels qu'on les trouve dans le commerce valent de 10 à 12 francs les 100 kilogammes et renferment 58 pour 100 $PhO^5,3CaO$ et 5 à 6 pour 100 Az.

Os dégélatinés. — La fabrication de la gélatine fournit à l'agriculture deux sortes de phosphates d'os par les résidus de ses deux modes de fabrication. Lorsque l'on traite les os par de l'acide chlorhydrique dilué, on obtient det la gélatine ayant conservé la forme de l'os, et une dissolution très diluée de phosphate acide de chaux dont nous verrons plus loin l'utilisation en parlant des phosphates précipités. Si au contraire, pour produire la gélatine, on traite les os par la vapeur à faible pression dans des autoclaves, les graisses sortent d'abord, puis au bout d'un certain temps la gélatine s'écoule également, et il reste comme résidu la matière minérale presque exclusivement composée de phosphate et de carbonate de chaux, c'est-à-dire les os dégélatinés. Comme ils renferment cependant encore un peu de matière organique, il faudra les faire sécher pour empêcher qu'ils ne fermentent quand on voudra les conserver.

Ils se pulvérisent alors facilement et sont tout à fait propres à servir d'engrais. A l'état sec, ils renferment environ 65 povr 100 de $PhO^5,3CaO$ et de faibles traces d'azote et valent de 13 à 14 francs les 100 kilogrammes (12 pour 100 humidité).

Cendres d'os. — L'Amérique nous envoie une autre sorte encore de phosphate d'os, je veux parler des cendres d'os provenant de la calcination à air libre des os des animaux abattus dans ces vastes prairies qui en font la richesse. Dans cette

combustion complète, toute matière organique est détruite, l'os devient complètement blanc et très friable. Sa poudre, suivant son degré d'humidité, peut renfermer de 75 à 85 pour 100 de phosphate de chaux et de magnésie. C'est donc un phosphate très riche; malheureusement, par suite de cette calcination complète, il est sensiblement moins assimilable par les autres phosphates d'os et forme la transition entre ceux-ci et les phosphates minéraux.

ANALYSE DES PHOSPHATES D'OS

La rapide extension de l'emploi des phosphates d'os et les nombreuses falsifications dont ils furent l'objet, forcèrent, il y a déjà longtemps, les acheteurs à recourir à l'analyse pour l'appréciation de la valeur relative des divers produits qui leur étaient offerts.

M. Bobierre dans son laboratoire de Nantes fut un des premiers à indiquer une méthode peut-être insuffisante aujourd'hui, mais qui a rendu les plus grands services et s'est trouvée longtemps la seule employée. Actuellement elle est encore très répandue et connue sous le nom de *méthode commerciale*.

Voici en quoi elle consiste :

Procédé Bobierre. — Après avoir dosé l'humidité du phosphate sur lequel on opère, on pèse un poids déterminé de l'échantillon qu'on dissout dans de l'acide chlorhydrique étendu. On filtre pour enlever le résidu charbonneux et la silice, on réunit la liqueur claire et les lavages dans un ballon jaugé de 500 centimètres cubes par exemple, que l'on remplit jusqu'au trait. On prend alors un volume de la solution représentant 1/2 gramme du phosphate, on l'introduit dans un verre de Bohême, et on y précipite à chaud par de l'ammoniaque en excès, les phosphates de chaux, de magnésie, de fer et d'alumine.

On filtre alors les précipités, on lave, calcine et pèse, puis on compte le tout comme $PhO^5,3CaO$, et du poids trouvé on conclut la teneur de l'échantillon en acide phosphorique.

Comme on le voit, cette méthode est simple et rapide. Dans la plupart des cas, elle fournit pour le commerce des résultats très suffisants. Elle n'est cependant pas rigoureuse, puisque, malgré leur différence d'équivalent, les phosphates de fer, de magnésie, etc., y sont comptés avec l'équivalent du phosphate de chaux. Mais où la différence s'accentue, c'est dans les phosphates mélangés à dessein ou par fraude avec des matières riches en fer ou en alumine, telles que des résidus de potasse par exemple. Dans ce cas, en effet, l'ammoniaque les précipite avec les phosphates, et dans le résultat de l'analyse, ils sont comptés comme tels alors qu'ils ne renferment pas du tout d'acide phosphorique. On trouve donc alors, et c'est là le caractère général de cette méthode, des résultats trop forts dans la proportion des matières étrangères précipitables par l'ammoniaque.

A mesure que les prix de revient et les prix de vente voient leurs écarts diminuer, l'industriel comme le cultivateur se sont trouvés forcés de recourir à des modes d'analyse donnant une appréciation plus rigoureuse de la valeur

réelle des marchandises. Nous indiquerons plus loin les méthodes nouvelles qui se sont substituées à celle de M. Bobierre, mais en disant hautement combien celle-ci a rendu dans le temps de services à l'industrie.

PHOSPHATES NATURELS

Le jour où les phosphates d'os ne suffirent plus à eux seuls aux demandes de l'agriculture, de tous côtés on se mit à la recherche de nouvelles sources d'acide phosphorique.

Elles furent bientôt nombreuses, mais encore fallut-il parmi elles choisir celles dont l'exploitation pût couvrir ses frais par un bénéfice rémunérateur. Souvent, les difficultés d'extraction empêchaient de tirer parti de minerais très sérieux; dans d'autres cas, de très importants gisements n'ont pu recevoir d'emploi par suite d'une richesse trop faible en PhO^5.

Pour ne citer qu'un exemple qui intéresserait particulièrement le nord de la France, cette patrie de la culture intensive, on a signalé, il n'y a pas bien longtemps encore, un gisement de la plus grande importance s'étendant sur plusieurs lieues aux portes mêmes de Lille, et situé sur une épaisseur de près d'un mètre à une profondeur ne dépassant pas 15 à 30 mètres.

Il s'agit d'une roche appelée *tun*, étudiée de très près par un de nos géologues distingués, M. de Lanoue, roche qui se trouve en couche régulière entre la craie et la glaise, et qui, d'après les analyses faites par M. Rivot à l'Ecole des mines, renfermerait :

Phosphate de chaux........ ...	38,70
Carbonate de chaux...........	52,30
Argile.......................	1,50
Eau..........................	7,50
Oxyde de fer.................	trace.
	100,00

Voilà une mine de phosphate très importante sans doute, qui n'a jamais été exploitée, la teneur en acide phosphorique étant trop faible, vu les complications que causerait à l'extraction la présence de l'eau fort abondante en cet endroit.

Les choses heureusement ne se sont pas présentées partout dans les mêmes conditions, et actuellement des gîtes immenses de phosphates naturels sont connus et exploités tant en France qu'en Allemagne et en Angleterre.

Coprolithes. — Dès 1848, la découverte en Angleterre, dans le comté de Suffolk, de débris coprolithiques inaugure l'ère de l'emploi des phosphates minéraux. Ces fossiles, employés d'abord tels quels, simplement broyés, puis plus tard traités par l'acide sulfurique, furent bientôt appréciés à l'égal des résidus de noirs.

Les coprolithes que l'on considère comme des excréments pétrifiés de poissons antédiluviens, se présentent sous la forme de petites masses ovoïdes allongées

et plus ou moins striées à leur périphérie. Leur richesse en phosphate de chaux est d'environ 55 pour 100, ce qui les fait coter à un prix de 15 à 16 francs les 100 kilogrammes. L'Angleterre n'a pas du reste conservé le privilège exclusif des gisements de coprolithes. On connaît actuellement dans beaucoup de pays des richesses analogues comme phosphates.

Nodules. — Citons ainsi dans la contrée des Ardennes et de la Meuse, la mise au jour, vers 1865, des nodules du grès vert, bien connus aujourd'hui dans l'industrie, de même que ceux du Boulonnais. De richesse variable suivant leur provenance, comme aussi aux divers points d'une même couche, leur teneur en phosphate de chaux varie de 35 à 55 pour 100 en $PhO^5,3CaO$. On les emploie surtout aujourd'hui après transformation en superphosphate.

Depuis on a rencontré des rognons ou nodules dans un grand nombre de départements, tantôt en morceaux isolés et presque à fleur de terre, dans d'autres cas en bancs continus formant de véritables couches. On les trouve surtout dans les terrains de la période crétacée, tels que la craie marneuse, la craie chloritée, le gault et les sables verts, ainsi que l'a constaté M. de Molon.

Voici, d'après Dehérain, la composition de deux échantillons de ces nodules :

	Nodules des Ardennes.	Nodules de la Meuse.
	—	—
Acide phosphorique	21,3	20,8
Chaux	30,8	22,5
Magnésie	1,7	3,0
Oxyde de fer	10,0	3,8
Silice et argile	26,4	33,4
Eau	1,0	1,6
Acide carbonique et pertes	5,8	15,5
	97,0	140,6

Phosphates du Lot. — Parmi les phosphates naturels, ceux du Lot sont remarquables à cause de leur richesse qui, suivant les cas et les qualités, peut aller jusqu'à 88 pour 100 de $PhO^5,3CaO$. Ces phosphates, qui ne sont guère exploités que depuis une douzaine d'années, ont donné lieu à une extraction des plus actives et sont cotés sur le marché de Paris à 10 ou 11 francs les 100 kilogr.

Deux échantillons analysés par M. Bobierre contenaient :

Acide phosphorique	38,00	38,32
Chaux totale	51,47	48,92
Sable siliceux	1,00	0,93
Oxyde de fer, manganèse, fluor, etc.	9,53	11,83
	100,00	100,00
Ce qui correspond en $PhO^5,3CaO$ à	82,60 %	83,30 %

Phosphates des Vosges.

Acide phosphorique...........	30 50
Acide carbonique.............	0,90
Chaux.......................	35,59
Magnésie....................	4,06
Oxyde de fer.................	4,37
Alumine.....................	3,68
Sable, silice.................	10,88
Eau, matières organiques......	4,73
Fluor, non dosé et pertes......	5,29
	100,00
= Phosphate de chaux........	66,58

Phosphates divers. Phosphates des Ardennes. — Moins riches que ceux du Lot, ils sont cependant fort recherchés dans le nord de la France à cause de la différence du prix de transport.

Analyse des phosphates de Grandpré (Ardennes) :

$PhO^5,3CaO$.................	58,90
Fer et alumine..............	15,14
Silice......................	4,50
Humidité....................	4,30
Carbonate de chaux..........	3,02
Fluor, chlore, non dosé et pertes.	14,14
	100,00

Phosphates de l'Yonne. — Assez connus, mais moins riches encore que les précédents. En voici deux analyses :

PhO^5....................	17,52	15,15
Chaux combinée à PhO^5.....	18,91	15,49
Carbonate de chaux.........	2,25	2,02
Fluorure de calcium........	4,30	5,10
Alumine..................	0,70	0,23
Oxyde de fer..............	1,51	3,21
Silice....................	52,70	55,80
Matières organiques........	0,95	1,10
Eau......................	1,55	1,35
Non dosé et pertes.........	0,61	0,55
	101,00	100,00

Ces phosphates à bas titre sont remarquables par leur teneur élevée en silice, et comme phosphates pauvres, sont avantageux en ce sens que la gangue qui les accompagne étant de la silice au lieu de $CaOCO^2$, la consommation d'acide sulfurique pour la fabrication des superphosphates n'en est pas plus élevée que pour un phosphate très riche; quoique leur prix soit assez bas, 3 à 4 francs les 100 kilogrammes, ils ne peuvent cependant guère être traités que sur place.

Phosphates de l'Auxois. — La Côte-d'Or fournit un phosphate assez riche et en même temps assez facilement attaquable. M. Maret en donne l'analyse suivante :

Acide phosphorique	28,59
Chaux combinée à PhO^5	31,20
Carbonate de chaux	5,68
Fluorure de calcium	5,94
Alumine	2,07
Oxyde de fer	6,92
Magnésie	traces
Silice	14,40
Matières organiques	2,50
Humidité	1,60
Non dosé et pertes	1,10
	100,00

Phosphates du Rhône. — Beaucoup moins attaquables et plus pauvres que les précédents, ces phosphates sont le plus souvent employés pour le traitement à l'acide. Ils renferment environ 45 à 48 pour 100 $PhO^5.3CaO$ et proviennent du lessivage des sables qui englobent dans leur masse une quantité de coquillages fossiles. Assez chers en général, ces phosphates ne sont pas des plus estimés.

Phosphates du bassin du Rhône.

Phosphate tribasique de chaux	46,72	41,67
Carbonate de chaux	0,16	12,11
Oxyde de fer	1,00	3,84
Silice et alumine	51,00	39,27
Eau	1,12	3,11
	100,00	100,00

Phosphates du Vaucluse.

Acide phosphorique	23,97
Chaux combinée à PhO^5	36,18
Chaux en excès	1,89
Oxyde de fer	1,86
Alumine	0,79
Eau	3,20
Silice et non dosé	32,11
	100,000

Phosphates du Midi (Aveyron).

Phosphate de chaux	61,50
Carbonate de chaux	4,30
Oxyde de fer et alumine	4,50
Silice	11,00
Chaux et magnésie	14,70
Eau	2,00
Fluorures, non dosé et pertes	2,00
	100,00

Phosphates étrangers. — A côté de nos phosphates français, nous trouvons de nombreux gisements très renommés, tant par leur importance que par leur qualité comme PhO^5 contenu. Nous allons passer en revue les principaux.

Commençons par citer à ce titre l'apatite que l'on rencontre en gisements très étendus en Espagne, en Portugal, en Suède, etc.

Les plus considérables et les plus connus sont ceux de Logrozan et de Tuxillo en Estramadure, situés dans les terrains d'origine volcanique.

Un autre gîte assez riche est encore celui de la province d'Alemtejo (Portugal). Rivot a donné la composition suivante d'un échantillon d'apatite d'Espagne :

$PhO^5,3CaO$	81,15
Fluorure de calcium	14,90
Peroxyde de fer	2,14
Silice	1,70
Non dosé	0,11
	100,00

Celles de Suède, très importantes aussi, semblent cependant moins riches. En voici une analyse :

$PhO^5,3CaO$	71,19
Sulfate de chaux	0,68
Carbonate de chaux	0,80
Chlorure de calcium	3,80
Oxyde de fer et alumine	8,40
Silice	14,80
Non dosé	0,33
	100,00

En Allemagne, les phosphates fossiles de Nassau jouissent également d'une certaine réputation à cause de leur richesse en PhO^5. D'après M. L. Erckmann, deux échantillons auraient donné à l'analyse :

Acide phosphorique	28,87	35,48
Chaux	42,13	45,05
Potasse	0,60	3,68
Soude	0,07	2,05
Oxyde de fer	4,77	1,53
Argile, alumine	0,62	6,16
Silice	11,28	0,42
Acide carbonique	2,13	1,81
Acide sulfurique	0,12	traces
Peroxyde de manganèse	2,15	»
Fluor	2,20	1,44
Eau	5,06	1,66
	100,00	99,28

Phosphorites d'Allemagne.

Phosphate de chaux..........	60,20
Carbonate de chaux...........	4,50
Oxyde de fer et alumine.......	10,70
Silice........................	10,90
Magnésie et chaux (à l'état de silicates)..................	10,00
Eau..........................	2,40
Fluor, non dosé et pertes......	1,30
	100,00

Dans ces vingt dernières années, la Russie nous a également fourni des phosphates minéraux, dont les gisements situés dans les terrains crétacés pour la majeure partie, s'étendent aux bords du Volga sur une étendue de plusieurs centaines de lieues. Ce phosphate, le samorod, se présente tantôt sous la forme de nodules noirâtres, tantôt sous celle de blocs compacts. Sa richesse varie de 30 à 60 pour 100 de $PhO^5,3CaO$ suivant les endroits. Ce ne sont du reste que les veines les plus riches dont les produits parviennent jusqu'à nous, à cause des frais élevés de transport. Réduit en poudre, le Samorod a l'aspect gris verdâtre et convient parfaitement à la fabrication du superphosphate.

Un autre phosphate éminemment convenable pour cette même fabrication est le *ciply* des environs de Hyon près Mons (Belgique). La poudre, très sableuse et cependant très attaquable par les acides, est d'un jaune brunâtre et donne à l'analyse :

Phosphate de chaux...........	62,70
Carbonate de chaux...........	24,87
Oxyde de fer et alumine.......	1,68
Silice........................	3,40
Matières organiques et eau combinée.....................	6,62
Humidité....................	0,98
	100,25

Ce phosphate a cela de particulier que le granule intérieur est du phosphate et que l'enveloppe est de la chaux dont la coloration est due à un peu d'oxyde de fer.

Les phosphates d'Europe ne sont pas les seuls que nous trouvions sur le marché. Ceux d'Amérique commencent également à se répandre chez nous et ne sont du reste nullement inférieurs à leurs aînés.

Voici trois phosphates du Canada, de provenance :

	Moon light.	Red River.	Anne.
Acide phosphorique......	41,58	39,90	40,80
Chaux.................	53,92	54,80	52,37
Oxyde de fer...........	2,31	3,15	2,95
Alumine...............	1,05	1,14	1,80
Magnésie..............	0,60	0,18	0,55
Acide carbonique........	0,15	0,37	0,82
Eau...................	0,08	0,13	0,11
Insoluble et pertes.......	0,31	0,33	0,60
	100,00	100,00	100,00

Tous trois très riches, puisqu'ils correspondent :

Moon light à........	90,77	$PhO^5,3CaO$.
Red River..........	87,10	»
Anne..............	89,07	»

Les Antilles possèdent également plusieurs gisements assez importants et assez riches dont l'un, celui de Curaçao, présente une teneur de 84 à 85 pour 100 de $PhO^5,3CaO$. Parmi toutes les phosphorites de provenances diverses que nous avons successivement citées, les phosphates de Curaçao sont peut-être les plus faciles à traiter pour superphosphates ; d'une couleur d'un beau jaune, ils sont caractérisés pendant le traitement à l'acide par une odeur spéciale d'acide butyrique, provenant sans doute de la décomposition de matières organiques.

En voici deux analyses par Woelcker et Sibson :

Acide phosphorique...	37,53	38,42
Chaux..................	51,80	52,12
Oxyde de fer et alumine....	3,87	3,51
Acide carbonique.........	4,28	3,80
Silice...........	0,39	0,32
Eau combinée............	0,84	»
Humidité................	1,34	1,83
	100,05	100,00

PRIX DES PHOSPHATES D'OS

Tous les phosphates que nous venons de passer en revue se vendent à l'analyse d'après leur teneur en PhO^5. La base adoptée est l'unité de $PhO^5,3CaO$ par tonne, à l'état tel quel ; ainsi, un phosphate titrant 60 pour 100 de $PhO^5,3CaO$ vendu à 1 fr. 20 l'unité, vaudra 72 francs la tonne, soit 7 fr. 20 les 100 kilogrammes.

Afin de pouvoir faire une comparaison, au point de vue du prix, entre les différents phosphates que nous avons examinés, nous allons donner ci-dessous la valeur approximative de leur unité au mois d'octobre 1882, rendus à Paris sur wagon:

	L'unité.	Les 100 kilos.
	fr. c.	fr. c.
Noirs de lavage...........	1 50	9 »
— de blutage...........	1 80	12 60
— de raffinerie.........	1 80	10 80
Os verts..................	» »	14 »
Os dégélatinés............	» »	14 »
Cendres d'os..............	» »	» »
Coprolithes d'Angleterre.....	» »	16 »
Nodules des Ardennes.......	» »	» »
Phosphates du Lot..........	1 80	10 50
— des Ardennes....	1 50	8 »

	L'unité.	Les 100 kilos.
	—	—
	fr. c.	fr. c.
Phosphates de l'Yonne......	1 30	4 »
— de l'Auxois......	1 40	8 40
— du Rhône.......	» »	» »
— du Vaucluse.....	» »	» »
— du Boulonnais....	» »	» »
Apatites d'Espagne........	» »	» »
— de Suède.........	» »	» »
Phosphorites de Nassau.....	» »	7 50
Samorod de Russie.........	» »	» »
Phosphates de Ciply......	1 60	9 60
— du Canada.......	» »	9 20
— des Antilles......	» »	» »
— de Curaçao......	» »	18 50

SUPERPHOSPHATES

Les différents phosphates que nous venons de passer en revue se présentent tous sous la forme de phosphate tribasique de chaux $PhO^5,3CaO$ insoluble dans l'eau et comme tels sont d'une assimilabilité assez restreinte. Comme nous l'avons vu plus haut, c'est à Liebig que revient l'idée de traiter les sulfates insolubles par l'acide sulfurique pour en augmenter l'assimilabilité. Cet acide, en effet, réagissant sur le phosphate insoluble, lui enlève 2 équivalents de chaux qui passent à l'état de sulfate de chaux peu soluble, tandis que ceux-ci sont remplacés par 2 équivalents d'eau pour former le phosphate tribasique $PhO^5,CaO,2HO$, dans lequel les $2HO$ jouent le rôle de base. Or ce phosphate monocalcique ou phosphate acide de chaux, est complètement soluble dans l'eau et par conséquent parfaitement assimilable.

Il y a donc grand intérêt à ne plus employer aujourd'hui que des superphosphates au lieu de phosphorites, car la différence de prix est plus que compensée par l'augmentation d'assimilabilité que l'on obtient. Aussi n'y a-t-il plus guère que les noirs d'os qui, par habitude, s'emploient encore quelque peu en Bretagne à l'état naturel.

Généralités sur les superphosphates. — La fabrication des superphosphates, très simple, comme on le voit, en théorie, n'est pas tout à fait aussi facile en pratique ; en effet, par suite du bas prix auquel il faut arriver aujourd'hui pour cette marchandise, il y a lieu de ne pas laisser trop d'inattaqué, tout en conservant au produit un aspect sec et pulvérulent, condition *sine qua non* pour

qu'il soit marchand. Pour bien attaquer la totalité de $PhO^5,3CaO$, on serait tenté d'employer un petit excès d'acide, mais on court alors le risque d'avoir une masse boueuse ne séchant pas, qui serait invendable.

Aussi le talent du fabricant est-il de chercher les phosphates naturels qui, par leur dureté, par leur grain, se laissent le mieux attaquer par l'acide, comme aussi de régler, suivant les différents cas, le degré de l'acide sulfurique qu'il emploiera de façon à produire le plus de sulfate de chaux possible sans augmenter la liquidité du superphosphate résultant.

Les questions de température et d'influence de la chaleur de réaction sont également de la plus grande importance : ce sont toutes choses que l'on doit suivre en cours de fabrication et dont on ne saurait guère donner une description générale, puisqu'elles varient suivant les cas.

Un détail qui doit également guider l'industriel dans le choix de ses phosphorites, est l'examen des impuretés qui accompagnent le phosphate de chaux, afin de rejeter tous les minerais qui contiendraient trop de matières attaquables par l'acide sulfurique, telles que carbonate de chaux, alumine, etc. Celles-ci en effet devraient être saturées par l'acide avant que le phosphate proprement dit commence seulement à s'attaquer, ce qui en élèverait d'autant la consommation pour 100 kilogrammes et cela en pure perte. Ce n'est pas que le sulfate de chaux formé soit tout à fait sans efficacité, car dans beaucoup de terrains il peut être très utile ; nous ferons même remarquer que la présence d'acide phosphorique ou de phosphates solubles facilite de beaucoup la solubilité du plâtre, mais comme son prix est tout à fait inférieur, on doit veiller de très près à n'en former autant que possible qu'aux dépens du phosphate tribasique de façon à faire produire à l'acide le plus grand effet utile.

Un autre point encore à observer. Pendant leur transformation en superphosphate, par suite de dégagements de gaz, évaporation d'eau par la chaleur, ou pour toute autre cause, les phosphates traités donnent toujours une certaine perte de poids au travail, perte de poids qui n'est pas uniforme d'un phosphate à l'autre. Il est donc très important, pour faire ses achats, de bien tenir compte de ce fait, pour ne pas avoir de déboires dans le calcul du prix de revient du superphosphate à fabriquer.

Enfin, et ceci dépend surtout des conditions des marchés que l'on a à remplir, il faut aussi ne pas perdre de vue qu'une fois fabriqués, certains superphosphates rétrogradent beaucoup plus que d'autres, ce qui peut être très gênant si l'on a garanti la quantité soluble dans l'eau. Nous n'insisterons du reste pas maintenant sur ce dernier point, mais nous étudierons plus loin en détail cette question de la rétrogradation.

THÉORIE DE LA FABRICATION DES SUPERPHOSPHATES

Nous avons dit tout à l'heure en deux mots, que pour obtenir du superphosphate on admet que l'on a la réaction :

$$PhO^5,3CaO + 2(SO^3HO) = PhO^5,CaO,2HO + 2CaO,SO^3.$$

En réalité, la chose ne semble pas devoir se passer aussi simplement, et en effet, suivant qu'on traite le même phosphate par des quantités équivalentes d'acide plus ou moins concentré ou qu'on emploie des phosphates analogues mais d'origine différente, on obtient des produits de composition très variable. C'est ainsi qu'en dehors de $PhO^5,CaO,2HO$, Dehérain, Millot et Joulie ont constaté la présence d'acide phosphorique PhO^5 libre, ce qu'ils attribuent à des causes accidentelles. Selon nous, il n'en est rien, mais la formule ci-dessus ne suffit pas à rendre ce qui se passe. Voici l'opinion de Kolb à cet égard :

Prenons, dit-il, un équivalent de phosphate tribasique pur et 2 équivalents d'acide sulfurique à 53 degrés, puis mélangeons intimement ; nous constaterons une élévation de température pouvant aller à 120 et même à 150 degrés. Or dans ces conditions peut-il se former du phosphate acide ? Assurément non, parce que :

1° $PhO^5,CaO,2HO$ même en solution, déjà à 100 degrés se décompose partiellement en donnant du $PhO^5 + PhO^5,2CaO$;

2° Entre 120 et 150 degrés, CaO,SO^3 devient anhydre et décompose alors $PhO^5,CaO,2HO$ pour lui prendre de son eau ;

3° Si l'on met SO^3HO en présence de phosphates monocalcique et tricalcique, il n'agit pas sur le dernier, mais décompose l'autre en

$$SO^3 + Aq + PhO^5,CaO,2HO = PhO^5 + Aq + CaO,SO^3.$$

Donc en versant peu à peu de l'acide sulfurique sur du phosphate tricalcique, comme cela se fait dans l'industrie, les premières portions de phosphate acide (s'il s'en formait de suite) se trouveraient en contact avec de l'acide sulfurique et seraient décomposées par lui si elles ne l'étaient déjà par la chaleur ou par le plâtre anhydre. Il est si vrai qu'il ne se forme pas de phosphate monocalcique au moment de la réaction de l'acide sur le phosphate tribasique, qu'en enfouissant dans un tas de superphosphate échauffé un mélange calculé de phosphate monocalcique pur et de plâtre hydraté, on constate une décomposition qui insolubilise plus de moitié du phosphate soluble.

Que se passe-t-il donc quand on verse de l'acide sulfurique sur du phosphate tribasique ?

Dans la pratique, on base ses proportions sur la formule :

$$\text{(A)} \qquad 2(SO^3,Aq) + PhO^5,3CaO.$$

En prenant des produits purs calculés sur cette dernière donnée et en analysant les résultats, d'abord quelques instants après le mélange intime et pendant qu'il est encore chaud, puis après des intervalles successifs d'un quart d'heure d'abord et d'une heure ensuite, on constate que la présence de l'acide phosphorique libre, d'abord très considérable, va sans cesse diminuant, tandis que celle du phosphate monocalcique, insignifiante au début, suit une marche croissante, inverse de celle de PhO^5 libre.

Il est donc évident qu'il se forme d'abord de l'acide phosphorique et que ce n'est que peu à peu que celui-ci se transforme en phosphate monocalcique. Ceci peut s'écrire, en triplant la formule (A):

$$\text{(B)} \qquad 3[2(SO^3,Aq) + PhO^5,3CaO] = 6CaO,SO^3 + Aq + [2PhO^5 + PhO^5,3CaO].$$

Que se passe-t-il ensuite? En faisant abstraction de la répartition de l'eau dont il sera parlé plus loin, on remarque que la formule (B) laisse en présence de l'acide phosphorique et du phosphate tribasique qui donnent :

$$\text{(C)} \qquad 2PhO^5 + PhO^5,3CaO + Aq = 3(PhO^5,CaO,2HO) + Aq,$$

et il est très facile de s'assurer que les choses se passent bien ainsi.

Pour cela, mélangeons à froid des dissolutions concentrées ou étendues d'acide phosphorique, avec un excès de phosphate tribasique pur. Toujours nous obtiendrons une transformation en phosphate acide, plus ou moins rapide et complète suivant la manière d'opérer.

A chaud il n'en serait plus de même, le phosphate acide se décompose à mesure qu'il se forme en acide libre et en pyrophosphate.

Il résulte donc de tous ces faits que la formation d'un superphosphate se compose de deux phases distinctes :

1° Mise en liberté des deux tiers de l'acide phosphorique;

2° Attaque du phosphate tribasique resté intact, par l'acide libre formé dans la première phase.

Il n'y a pas, bien entendu, un intervalle tranché entre ces deux phases. La première est assez rapide même en employant des phosphates souvent d'apparence réfractaire (à la condition qu'ils soient finement broyés); quant à la seconde, elle est plus lente; l'acide phosphorique possède une action bien moins énergique que l'acide sulfurique, à mesure que les phosphates sont plus durs et plus résistants.

Nous remarquerons que ce dernier point jette quelque jour sur ce qui se passe dans la préparation des superphosphates. En effet, si le phosphate est très attaquable, les deux phases s'opéreront promptement et la chaleur dégagée par la première nuira à la seconde en créant des pyrophosphates; cependant le produit sera exempt d'acide phosphorique libre. Si au contraire le phosphate est d'une attaque plus difficile, la première phase se fera à peu près complètement, mais la seconde sera lente et incomplète ; le produit restera longtemps pâteux ; l'acide phosphorique attirera l'humidité de l'air, s'affaiblira, et le produit obtenu conservera indéfiniment côte à côte une certaine quantité d'acide phosphorique libre et de phosphate inattaqué. On dit quelquefois alors que l'acide a mal attaqué, ce qui est inexact, car on ne trouve souvent plus trace d'acide sulfurique libre dans la masse.

Il faut donc, comme on le voit, se maintenir entre deux écueils, celui d'un phosphate trop facilement attaquable et celui d'un phosphate trop réfractaire.

Examinons maintenant l'influence de la concentration de l'acide à employer. On se sert avec raison d'acide à 53 degrés, c'est-à-dire à quatre équivalents d'eau; car il faut non seulement fournir l'eau nécessaire à l'hydratation du plâtre, mais aussi celle qui est indispensable à l'existence du phosphate monocalcique, existence qui, d'après Joulie, nécessite l'hydratation suivante :

$$(PhO^5,CaO,2HO) + 2HO.$$

Le résultat théorique final s'obtient donc par les proportions suivantes :

$$\text{(D)} \quad PhO^5,3CaO + 2(SO^3,4HO) = [(PhO^5,CaO,2HO) + 2HO] + 2(CaO,SO^3,2HO).$$

Si au contraire on se servait d'acide concentré, que se passerait-il? On devrait avoir d'abord :

$$(E) \quad 3(PhO^5,3CaO) + 6(SO^3,HO) = 2(PhO^5,3HO) + PhO^5,3CaO + 6CaO,SO^3,$$

et ensuite, ou bien les choses resteraient telles quelles et ce n'est pas à croire, car alors les deux tiers de l'acide phosphorique devraient rester à l'état de liberté, si ce n'est indéfiniment, du moins tant qu'il n'interviendra pas assez d'humidité absorbée pour compléter l'hydratation. Or jamais on ne rencontre ce résultat en mettant le produit à l'abri de l'air humide.

Ou bien l'acide va réagir sur le phosphate de la façon suivante :

$$(F) \quad 2(PhO^5,3HO) + PhO^5,3CaO = 3(PhO^5,CaO,2HO).$$

Mais le phosphate monocalcique ainsi formé serait immédiatement décomposé par le plâtre anhydre, et l'on se trouve alors, comme nous l'avons souvent constaté, en présence d'un produit où l'acide sulfurique libre a complètement disparu et où il n'existe cependant que de très minimes quantités d'acide phosphorique ou de phosphate soluble. On pourrait supposer encore qu'il y a dans ce cas formation de bisulfate de chaux :

$$3(PhO^5,3CaO) + 6(SO^3,HO) = 3(CaO,HO,2SO^3) + [2(PhO^5,3CaO) + PhO^5,3HO];$$

mais le traitement par l'alcool prouve qu'il n'en est rien. Ce réactif décomposant le bisulfate de chaux en sulfate neutre et acide sulfurique, on devrait alors retrouver en dissolution dans l'alcool la moitié de l'acide sulfurique employé, et c'est ce que l'analyse ne donne jamais.

A tous les points de vue, c'est donc une erreur d'employer de l'acide concentré, et ce sont bien les acides des chambres à 53 et 54 degrés dont il faut se servir.

FABRICATION DES SUPERPHOSPHATES

A l'origine de la fabrication des superphosphates, leur mode de préparation, très suffisant d'ailleurs lorsqu'on travaille sur une petite échelle, était des plus simples.

Le phosphate tribasique convenablement pulvérisé était étendu sur une aire battue imperméable et disposé à la façon de l'argile et de la chaux dans la fabrication du mortier, ou encore mis dans un récipient quelconque en bois doublé de plomb ou mieux dans une grande capsule en fonte de peu de profondeur. On l'y étendait en une couche à peu près uniforme, puis on y ajoutait petit à petit le nombre voulu de bouteilles d'acide sulfurique, calculé d'après le poids du phosphate en traitement. On agitait alors vigoureusement la masse avec des râteaux en bois ou en fer jusqu'à ce que le mélange fût bien intime. La masse était alors mise en tas et abandonnée à elle-même. L'opération le plus souvent était faite en plein air, à cause des vapeurs très abondantes et nuisibles qui se déga-

gent pendant la réaction (vapeur d'eau chargée d'un peu d'acide sulfurique entraîné et surtout de produits de décomposition variables suivant les phosphates et tels que l'acide fluorhydrique, le fluorure de silicium, l'iode et l'acide iodhydrique).

Tout primitif qu'il paraisse, ce mode de travail bien conduit peut donner de très bons résultats, à la condition de verser l'acide lentement, régulièrement en tous les points de la capsule et de bien remuer toute la masse. Aujourd'hui encore, dans des fabriques peu importantes ou pour des essais, on n'en emploie pas d'autre.

Par contre, les frais de main-d'œuvre y sont toujours assez élevés, et la proportion d'inattaqué plus forte que dans un travail mécanique perfectionné, 1,5 pour 100 environ au lieu de 0,9 pour 100.

Une disposition déjà préférable, tout en conservant le système de fabrication intermittente, consiste à supprimer tout le travail à la main dans une capsule, et à le remplacer par un malaxage mécanique dans une sorte de pétrin en bois doublé de plomb ou en fonte, à l'intérieur duquel tourne un arbre à palette qui produit le mélange des matières. On introduit lentement dans ce pétrin les proportions de phosphate pulvérisé et d'acide, de façon que l'un ne soit jamais en excès sur l'autre. Pendant tout ce temps, l'agitateur se meut dans l'appareil jusqu'à ce que l'on juge complète la réaction de l'acide. On arrête alors l'arbre à palette, on vide le pétrin dont la matière est mise en tas, puis on recommence une autre opération, et ainsi de suite. Citons comme répondant à ce but les mélangeurs de Jos. Fallenberg à Mannheim, qui se prêtent très bien à ce travail intermittent et donnent un mélange très homogène de la matière.

Arrivons enfin aux installations complètes que l'on trouve maintenant dans toutes les usines importantes et qui par leur perfection permettent de fabriquer à des prix réellement très bon marché.

Disons d'abord qu'aujourd'hui tout fabricant de superphosphate doit être en même temps fabricant d'acide sulfurique sous peine de se trouver en infériorité marquée vis-à-vis de ses concurrents. Il doit de plus être placé au bord d'un canal ou relié à un chemin de fer, de façon à ne pas grever le prix de ses matières premières et de ses produits fabriqués, de frais de transport élevés que ne saurait supporter une marchandise de si peu de valeur.

A la suite des bâtiments où sont emmagasinés les phosphates à travailler, que l'on reçoit la plupart du temps en morceaux assez volumieux, sont installés les ateliers de cassage et de broyage. Dans certains cas, à cause de leur humidité, on est forcé de sécher les phosphorites avant broyage. On utilise alors dans ce but des chaleurs perdues de l'usine, et si l'on n'en a pas à sa disposition, ou si celles-ci exigeaient des reprises trop coûteuses, on installe dans l'atelier même des fours spéciaux, produisant économiquement une température qui ne doit pas dépasser 100 à 120 degrés.

Une fois séchés, les phosphates suivant leur dureté sont broyés directement par de grandes meules verticales à roues de granit ou de fonte. Dans d'autres cas, lorsqu'ils sont trop durs, on commence par les concasser dans des appareils à mâchoires (broyeurs Blake ou autres), puis on les réduit en poudre impalpable au moyen de meules verticales ou mieux encore horizontales.

En sortant des meules, la poussière obtenue tombe dans l'auge d'une longue chaîne à godets qui la remonte tout au haut des bâtiments aux blutoirs installés de telle façon que la poudre d'un grain convenable puisse se rendre directement et sans aucune main-d'œuvre autre qu'une pesée, au malaxeur chargé d'en faire le mélange avec l'acide sulfurique. On emploie pour cela généralement aux blutoirs de la toile métallique de cuivre du n° 350. Quant au grain trop grossier qui est refusé au tamis, il redescend directement et tout seul aux meules.

Le malaxeur dans cette installation est l'élément capital. Il en a été construit de plusieurs natures, et c'est par la pratique que l'on est arrivé peu à peu aux dispositions les meilleures, et chaque fabricant a perfectionné les siens d'après les résultats obtenus. Tous, du reste, dans le système de travail continu ou intermittent, reposent à peu près sur le même principe ; ils se composent : 1° d'un cylindre en fonte complètement fermé sauf une ouverture inférieure pour l'introduction de l'acide et du phosphate, et une ouverture supérieure pour l'évacuation du superphosphate fabriqué ; 2° d'un arbre garni de palettes et faisant environ cinquante tours par minute. Ces palettes, très rapprochées pour obtenir en très peu de temps un mélange intime de la masse, sont de plus disposées en hélice pour la faire avancer mécaniquement pendant que l'attaque a lieu. Dans une bonne installation, il faut que les matières premières entrant à un bout du cylindre, sortent continuellement à l'autre extrémité dans des conditions de mélange parfait. Un trou d'homme fermé pendant la marche, permet en temps voulu de visiter et de réparer l'intérieur du malaxeur s'il y a lieu.

L'introduction de l'acide a lieu, comme nous l'avons dit, d'une façon également continue. Pour cela le réservoir dans lequel il est refoulé au moyen de pompes ou de monte-jus à air comprimé, directement de la fabrique d'acide sulfurique, est muni sur le côté d'un petit bac-jauge permettant, au moyen d'une disposition spéciale, de régler très exactement le volume d'acide à introduire par minute dans le malaxeur, d'après le poids de phosphate qui y entre dans le même temps.

Cette quantité d'acide varie beaucoup avec les matières et leurs impuretés. En général, on peut dire qu'elle est de 95 à 100 pour 100 du poids de phosphate naturel. Lorsque, pour arriver à une attaque suffisante, on est forcé d'employer plus de 100 pour 100 d'acide, on arrive le plus souvent à n'avoir qu'un produit boueux invendable.

Nous avons vu plus haut que pendant la réaction il se dégage, outre de la vapeur d'eau, une quantité de gaz plus ou moins nuisibles pour la santé des ouvriers. Tous ces gaz accompagnent le superphosphate formé à la sortie du malaxeur et se rendent ensemble par des tuyaux hermétiquement fermés, dans de grandes caves en maçonnerie d'où par des cheminées convenablement établies ils peuvent s'échapper dans l'atmosphère. Dans certains cas même et suivant les produits qu'on peut en retirer, on leur fait traverser, avant de les lâcher dans l'air, des colonnes absorbantes garnies de silex ou de coke constamment arrosés d'eau au moyen d'un tourniquet hydraulique.

Dans ce cas, on doit disposer en queue de l'appareil un ventilateur ou un aspirateur Giffard déterminant dans la tour un appel suffisant. On arrive ainsi à

supprimer complètement pour les ouvriers l'incommodité de ces vapeurs, quelquefois dangereuses pour leur santé.

Quant au superphosphate, il a acquis pendant le malaxage une certaine liquidité qui lui permet de couler jusqu'aux caves où il s'entasse tout seul jusqu'à ce qu'elles soient pleines. A ce moment, les élévations de température ne sont plus à craindre, et d'un autre côté, la chaleur existante, qui peut être utile aux réactions, ne peut pas se perdre trop rapidement dans la masse ainsi enfermée; de même, les absorptions d'humidité par l'acide phosphorique libre sont ainsi rendues impossibles. On se trouve donc dans les meilleures conditions pour laisser la seconde phase des réactions dont nous avons parlé plus haut, se produire lentement et tout à son aise, de façon à obtenir finalement une transformation complète en $PhO^5,CaO,2HO$.

Chaque fois qu'après un certain temps de marche une cave est remplie, on la ferme complètement pour ne plus l'ouvrir qu'au moment des expéditions, c'est-à-dire après plusieurs semaines et quelquefois plusieurs mois.

Pendant ce temps, au moyen de coudes mobiles, on fait couler le superphosphate sortant du malaxeur dans d'autres caves dont on a mis la cheminée en relation avec l'aspirateur.

Lorsque, après repos, on ouvre une cave, le phosphate a durci par suite de l'achèvement des réactions et en grande partie à cause du plâtre qui a fait prise en cristallisant. On se trouve donc en présence d'un bloc compact qu'il faut attaquer à la pioche mais qui, une fois en morceaux, peut être réduit facilement en poudre au moyen d'appareils désagrégateurs dans le principe du broyeur Carr. Certains phosphates cependant donnent des produits qui se désagrègent moins bien que d'autres, car ils forment des masses élastiques qui roulent et rebondissent dans l'appareil sans se briser, tout en empâtant les organes.

Les caves s'étant remplies par couches liquides horizontales et étant attaquées pour être vidées par couches verticales successives, on obtient très facilement un mélange des matières et par conséquent une grande égalité dans le titrage.

Par ce système continu, la main-d'œuvre, y compris la désagrégation, est sensiblement réduite et peut se taxer à 0 fr. 30 par 100 kilogrammes. En bonne marche on n'a plus que 0,8 à 1 pour 100 d'inattaqué.

Installation de MM. Michelet et Thibault. — Une installation très bien comprise pour la fabrication des superphosphates, est celle que MM. Michelet et Thibault ont montée à la Villette il y a quelques années. Disposant d'une orce de quarante chevaux pour ces ateliers, la partie mécanique y est fort bien entendue ; comme produits obtenus, ils arrivent également à rivaliser avec les plus beaux des meilleures fabriques d'Angleterre. Enfin, comme résidus ils utilisent les vapeurs acides qui sortent des aspirateurs et produisent ainsi, lorsqu'ils travaillent les phosphates du Lot, jusqu'à 12 kilogrammes d'iode pur par jour.

Comme principe, leur organisation ne diffère pas énormément de celle eécrite plus haut, mais certains détails en rendent l'ensemble plus parfait dncore. L'usine se compose de deux corps de bâtiments indépendants, dont

l'un est consacré à la fabrication et l'autre au magasinage des matières premières et des produits fabriqués. La fabrication toute mécanique permet, grâce à la disposition des appareils imaginés par M. P. Thibault, que les matières premières entrant par une extrémité de l'usine sortent par l'autre bout toutes transformées et sans avoir subi aucun retour en arrière.

Les phosphates naturels servent seuls à la fabrication, et on a soin de les assortir de manière à avoir autant que possible des produits de même composition.

Une fois ces minéraux séchés, broyés et tamisés, leur poudre est mélangée avec l'acide sulfurique à 53 degrés au moyen d'un appareil fort ingénieux qui se compose :

1° De deux chaînes à godets, l'une en gutta-percha servant à monter l'acide sulfurique à la partie supérieure du bâtiment; l'autre en bois pour élever le phosphate pulvérisé. Ces chaînes à godets sont commandées par des cônes différentiels montés sur un même arbre, ce qui permet de leur donner une vitesse variable suivant la richesse du minéral, tout en conservant entre le débit des godets un rapport constant;

2° D'un mélangeur en fonte à axe mobile muni de palettes et dans lequel les godets versent l'acide et la poudre pour en effectuer le mélange;

3° De chambres en maçonnerie analogues à celles que nous avons décrites plus haut;

4° D'un aspirateur destiné à enlever les vapeurs acides du mélangeur et des chambres en maçonnerie et à les faire passer dans une colonne à coke humectée d'eau permettant de recueillir tout l'iode entraîné à l'état de vapeur ou à l'état d'acide iodhydrique. Cet iode passe à l'état d'iodure ferreux par suite de l'attaque du fer qui forme les appareils. En traitant la dissolution par une quantité convenable de sulfate de cuivre, on en précipite de l'iodure cuivreux insoluble, d'où l'on peut extraire l'iode par l'action de l'acide sulfurique à 66 degrés;

5° D'un broyeur Carr pour désagréger le phosphate sec et le réduire en poudre bien homogène.

L'usine de M. Michelet reçoit et emploie annuellement 4 à 5000 tonnes de phosphate de chaux et plus de trente mille touries d'acide sulfurique à 53 degrés.

La quantité de produits fabriqués s'élève par an à 6 ou 7000 tonnes de superphosphates contenant 12 à 14 pour 100 d'acide phosphorique anhydre soluble correspondant à 26 ou 30 pour 100 de phosphate de chaux tribasique. Ces produits se trouvent dans les meilleures conditions d'emploi par leur grand état de division, par leur homogénéité et par leur composition.

Différence d'attaque entre les phosphates. — Tous les phosphates ne s'attaquent pas, avons-nous dit, avec la même facilité par l'acide sulfurique.

Les plus faciles à traiter, sans contredit, sont les vieux noirs et parmi eux les noirs de blutage. Par suite de leur porosité, ils n'ont même pas besoin d'être réduits en poudre, et on peut directement les attaquer en grains de la grosseur connue dans le commerce sous le nom de mignonnette. En versant régulièrement l'acide, on arrive, même à la main, à obtenir du premier coup un

produit tout à fait sec et très vendable, qui par le repos ne fait que blanchir légèrement par la prise du plâtre.

Après les noirs, nous citerons les phosphates de Curaçao qui se travaillent avec la plus grande facilité, donnent une pâte très fluide au malaxeur, mais qui durcit excessivement vite par le repos.

Après eux les phosphates belges de Ciply, malgré un grain très appréciable au toucher et que l'on distinguerait difficilement à l'œil d'un sable fin, s'attaquent très régulièrement et donnent ensuite une prise rapide et fournissent un superphosphate qui ne s'agglomère pas en sacs.

Un peu plus lents à s'attaquer que les précédents, les phosphates de l'Auxois ne résistent cependant pas trop à l'acide, car pour leur traitement on peut très bien ne se servir que d'acide à 50 degrés. Ils donnent au travail beaucoup de gaz, ce qui conduit à une évaporation ou perte de poids de 6 1/2 pour 100 environ.

Les autres phosphates sont dans des conditions à peu près équivalentes entre elles. Ceux du Midi, quels que soient le degré et les proportions de l'acide, donnent un superphosphate qui n'est pas beau, se tient en morceaux très durs et élastiques qu'on a du mal à écraser; l'attaque en est toujours très incomplète. Ce sont des phosphates à employer en mélange avec d'autres, tels que les phosphorites d'Allemagne qui se travaillent mieux, mais qui, employées seules, auraient une couleur grise peu aimée des acheteurs.

Par le mélange au contraire, ces deux phosphates donnent une masse légère contenant des alvéoles et qui s'écrase convenablement.

Les apatites de Suède ne dégagent que très peu de gaz pendant la fabrication, mais ne donnent pas un beau superphosphate; il est lourd et compact. Si de plus on emploie assez d'acide pour tout attaquer, il reste pâteux et ne peut se vendre, ce qui tient sans doute à la grande quantité de fer et d'alumine qu'il renferme. Par mélange au contraire, par parties égales avec des phosphates du Lot par exemple, il donne un produit assez léger, mais toujours quelque peu humide.

Les apatites d'Espagne mélangées aux phosphates des Ardennes donnent également de très bons résultats.

RÉTROGRADATION DES SUPERPHOSPHATES

Une fois fabriqués et mis en magasin, les superphosphates ne conservent malheureusement pas tous leur titre, c'est-à-dire leur teneur en phosphate acide $PhO^5,CaO,2HO$ soluble à l'eau, que l'on était en droit d'attendre d'après la richesse du phosphate naturel et la quantité d'acide sulfurique employée. De là, à l'origine de cette fabrication, des mécomptes sans nombre, contestations et procès pour les fabricants qui avaient garanti un degré déterminé de solubilité dans l'eau.

Cette question très embarrassante au début s'est beaucoup éclaircie aujourd'hui qu'on la connaît mieux.

Rappelons d'abord qu'en dehors du phosphate naturel insoluble dans l'eau,

$PhO^5,3CaO$, et du phosphate acide soluble à l'eau, $PhO^5,CaO,2HO$, qui résulte de son traitement à l'acide, il existe encore d'autres combinaisons de l'acide phosphorique ordinaire $PhO^5,3HO$, avec la chaux. Entre elles se trouve un phosphate intermédiaire :

$$PhO^5,2CaO,HO,$$

à trois équivalents de base comme les précédents, mais dans lequel il n'y a que deux équivalents de base chaux. C'est le phosphate bicalcique, lequel est insoluble dans l'eau.

Or jusqu'à ces derniers temps on a admis, et bien des chimistes admettent encore, que c'est précisément là le corps qui prend naissance pendant la rétrogradation, par suite de réactions à l'intérieur du superphosphate et dont nous donnerons provisoirement une idée par les réactions qu'indique Joulie :

$$\text{(G)} \qquad 2(PhO^5,CaO,2HO) = PhO^5,3HO + \underline{(PhO^5,2CaO,HO)},$$

$$\text{(H)} \qquad 2(PhO^5,3CaO) + PhO^5,3HO = \underline{3(PhO^5,2CaO,HO)},$$

que l'on pourrait en quelque sorte comme effet définitif résumer dans l'équation :

$$PhO^5,3CaO + PhO^5,CaO,2HO = \underline{2(PhO^5,2CaO,HO)},$$

faisant passer ainsi le phosphate acide à l'état insoluble.

Pour le moment, quoique ce fait ainsi que la formation du composé PhO^5, $2CaO,HO$ aient été très généralement admis, nous sommes forcé de reconnaître que jusqu'ici on ne s'est pas très bien expliqué encore la marche de cette décomposition, qui est loin d'être aussi simple que nous l'esquissions plus haut. L'étude de sa marche et des combinaisons, multiples en réalité, que produit la rétrogradation, n'est encore qu'à l'état d'ébauche.

Un des premiers en France, Joulie, dans son remarquable travail sur les phosphates, étudia en 1873 l'action de l'acide phosphorique libre sur le phosphate tribasique, ainsi que l'influence de la chaleur et de la dessiccation sur les superphosphates. Il fut ainsi conduit à admettre que leur rétrogradation repose entièrement sur les trois réactions suivantes :

1° La saturation d'une partie plus ou moins importante de l'acide phosphorique libre formé d'abord, par du carbonate de chaux resté intact ;

2° La réaction de ce même acide phosphorique libre sur le phosphate tribasique resté inattaqué à la fin de l'opération ;

3° Et principalement le dédoublement du phosphate acide de chaux primitivement produit, sous l'influence du dessèchement de la matière.

Et ces trois réactions, ayant toutes pour effet de former du phosphate bicalcique insoluble dans l'eau, diminueraient nécesairement la solubilité totale du produit.

A ces réactions vient s'ajouter celle du phosphate acide sur le phosphate tribasique inattaqué.

Des expériences directes de Ch. Laurent et J. Hochstetter sur des produits purs prouvent en effet que sous cette influence, $PhO^5,3CaO$ est attaqué plus ou moins complètement, et tout en restant insoluble, passe à l'état de $PhO^5,2CaO,HO$, tandis que le phosphate acide, pour se transformer en ce même phosphate d'après

$$PhO^5,CaO,2HO + PhO^5,3CaO = 2Ph,^5,2CaO,HO,$$

passe, lui, de l'état soluble à l'état insoluble, diminuant ainsi d'autant le titre du superphosphate.

Ce sont là pour la plupart des explications plausibles, mais l'observation des faits qui se passent couramment, ne tarda pas à prouver, en comparant entre eux divers superphosphates, qu'il devait y manquer quelque chose.

Il était devenu en effet indiscutable que les phosphates naturels contenant beaucoup d'oxyde de fer et d'alumine, donnent des superphosphates rétrogradant beaucoup plus facilement que les autres.

Kolb signale ce fait en 1874 et le confirme par l'expérience suivante. — Il prend du phosphate monocalcique pur et dosé, et le mélange d'alumine ou d'oxyde de fer. Il se forme immédiatement des phosphates précipitables, et la richesse en phosphate soluble diminue en raison de l'importance des quantités d'alumine ou d'oxyde de fer introduites. Un excès d'acide sulfurique ne serait même pas une sauvegarde contre cet inconvénient, car, si au lieu d'oxydes on introduit des sulfates de fer ou d'alumine dans le phosphate monocalcique, on précipite tout à la fois du sulfate de chaux et des phosphates insolubles.

Il conteste de plus l'action de l'acide phosphorique sur le phosphate tribasique, telle que l'indique Joulie, qui dit qu'elle produit du phosphate bicalcique d'après la formule (H):

$$2(PhO^5,3CaO) + PhO^5,3HO = 3(PhO^5,2CaO,HO).$$

Car, dit-il, s'il en était ainsi, le phosphate bicalcique, au fur et à mesure de sa formation, serait converti en phosphate monocalcique par l'acide phosphorique qui n'a pas encore agi ; car, ainsi que l'admet du reste aussi Joulie :

$$PhO^5 + (PhO^5,2CaO,HO) + Aq = 2(PhO^5.CaO,2HO) + Aq.$$

Selon Kolb, comme nous l'avons dit plus haut (p. 44), l'acide phosphorique et le phosphate tribasique mis en présence donnent (C) :

$$2PhO^5 + PhO^5,3CaO + Aq = 3(PhO^5,CaO,2HO).$$

Ce serait donc là une cause de rétrogradation à éliminer.

Depuis, d'autres chimistes, entre autres Millot, Carl Ferd. Meyer, Drewsen et surtout Erlenmeyer ont étudié la rétrogradation des superphosphates sans que sa théorie en ait fait un grand pas.

Dans ces tout derniers mois cependant J. Post à Gottingem a repris la

question en se guidant sur l'analyse complète des combinaisons produites dans un superphosphate, depuis le premier jour de sa fabrication jusqu'au moment où il ne semble plus se faire aucune réaction entre les divers composés.

De ses analyses et de l'interprétation de leurs résultats, il conclut que la marche de la rétrogradation serait la suivante :

L'acide sulfurique libre du superphosphate entre en réaction avec l'oxyde de fer et l'alumine du résidu ainsi qu'avec du phosphate tricalcique inattaqué, ou peut-être même, comme le pensait Joulie, avec du carbonate de chaux resté intact. Il se forme du *phosphate de fer et d'alumine* soluble au citrate d'ammoniaque (voyez plus loin l'emploi du citrate d'ammoniaque comme mesure de l'assimilabilité des phosphates) et du phosphate de chaux soluble à l'eau.

Par la diminution d'acide phosphorique libre, il se sépare peu à peu un *phosphate de fer, alumine et chaux* de l'ensemble des phosphates solubles dans l'eau.

Pendant les premiers mois de repos, les phosphates devenus insolubles à l'eau restent solubles dans le citrate d'ammoniaque, en sorte que l'augmentation d'acide phosphorique soluble au citrate vient compenser la diminution d'acide phosphorique soluble à l'eau, mais plus tard une partie de l'acide phosphorique (à l'état de phosphate de chaux) devient insoluble même dans le citrate.

Telle est pour le moment la nouvelle théorie proposée pour expliquer le phénomène de la rétrogradation, elle a besoin sans doute d'être encore confirmée par de plus longues expériences, et nous la donnons surtout pour indiquer l'état de la question en ce moment.

Innocuité de la rétrogradation. — Mais avant d'aller plus loin, nous tenons à insister tout particulièrement sur deux points capitaux et d'ordres tout à fait différents.

1° La rétrogradation, si on veut l'appeler ainsi, n'est pas toujours un effet de réactions lentes. Cela est tellement vrai qu'un grand nombre de phosphates comme par exemple ceux de la Côte-d'Or et du Nassau, rétrogradent de près d'un tiers, non pas à la longue, en plusieurs mois, dans telles ou telles conditions de conservation, mais instantanément pendant le traitement même à l'acide.

Dès le lendemain de leur fabrication en effet, on peut y constater près de 30 pour 100 de l'acide phosphorique que l'on eût été en droit de penser solubles dans l'eau, qui au contraire ne sont plus solubles qu'au citrate d'ammoniaque, eût-on même employé un excès d'acide sulfurique.

Il est à remarquer que ces phosphates, d'après les analyses que nous avons données précédemment contiennent des quantités notables (jusqu'à 8 et 9 pour 100) d'oxyde de fer et alumine, ce qui confirme encore les observations de Kolb et de Post à ce sujet. En attendant plus longtemps, cette quantité de phosphate réduit augmentera encore il est vrai ; la rétrogradation pourra se poursuivre, mais alors dans des proportions beaucoup moins considérables ; quelques centièmes seulement d'acide PhO^5 s'insolubiliseront encore, autrement dit la diminution de titre ne sera plus que très faible.

Ces deux espèces de rétrogradation que nous désignerons sous les noms de :

1° Réduction en fabrication,

2° Rétrogradation en magasin,

n'ont pas la même importance avec toutes les espèces de superphosphates ; certains même, ceux faits avec les noirs de sucrerie, presque exempts de fer et d'alumine, n'éprouvent aucune réduction au cours du travail. Mais dans tous les cas il n'y a pas à s'exagérer l'influence de ces rétrogradations sur la valeur des superphosphates pour la culture, ainsi que nous allons essayer de le démontrer.

2° Nous verrons plus loin, en parlant de l'assimilabilité des phosphates et de leur mode d'appréciation par le citrate d'ammoniaque, que l'acide phosphorique qui rétrograde, s'il devient insoluble dans l'eau, reste du moins soluble dans les acides les plus faibles, tels que ceux qu'il rencontre dans le sol, l'acide carbonique, l'acide ulmique, etc... si bien que loin d'être perdu comme effet utile, il se trouve dans d'excellentes conditions pour fournir à la végétation un apport progressif de phosphore.

Au reste, en raisonnant les choses, il est certain que lors d'un épandage de superphosphate sur la terre, sitôt les premières portions de phosphate acide dissoutes, elles rencontrent le plus souvent en terre des sels calcaires qui les précipitent à l'état de phosphates insolubles, mais assimilables par la plante à l'égal du phosphate rétrogradé. Il n'y a donc nullement infériorité de ce dernier par rapport au superphosphate lui-même. Nous sommes donc persuadé que le jour où l'on se sera bien pénétré de ce fait, la rétrogradation cessera d'avoir le caractère d'une perte, que l'on est au premier abord conduit à lui attribuer.

Nous reviendrons du reste sur ce sujet à propos des phosphates précipités.

ASSIMILABILITÉ DES PHOSPHATES

Ceci nous amène à examiner maintenant la question des phosphates assimilables. A leur état naturel et tout en étant composés les uns comme les autres de $PhO^5,3CaO$ insoluble, les phosphates d'os, phosphorites et phosphates minéraux sont loin de se comporter également en terre au point de vue de leur action sur la végétation.

D'un autre côté, pour pouvoir être absorbés par les plantes et traverser les spongioles qui terminent leurs racines, il faut absolument qu'ils soient, à un moment donné, entrés en dissolution.

De ces deux faits il résulte sans conteste que ces engrais mis en terre y rencontrent certains dissolvants pouvant dissoudre les uns, tels que les noirs, et restant complètement impuissants vis-à-vis d'autres, tels que les apatites que caractérise l'insolubilité la plus absolue.

On s'est alors demandé s'il ne serait pas possible, au moyen de réactifs convenablement choisis, d'établir entre les divers phosphates connus une échelle de solubilité relative, parallèle à celle qu'ils peuvent acquérir en terre.

Si en employant certains acides forts, tels que l'acide azotique, tous les phosphates sont solubles sans distinction avec l'acide sulfurique, il n'en est déjà

plus de même, et nous avons insisté plus haut sur les différences qu'ils présentent à ce point de vue comme facilité d'attaque. Prenons des acides faibles comme l'acide acétique, elles deviendront déjà plus grandes. Essayons, au lieu d'acides, certains sels comme l'oxalate d'ammoniaque par exemple, elles s'accentueront encore.

Joulie, dans un travail très minutieux et très complet, en se servant précisément de ces deux réactifs : l'acide acétique, l'oxalate d'ammoniaque, est parvenu à classer tous les phosphates dans leur ordre d'assimilabilité relative, en prenant pour base le phosphate neutre de chaux ($PhO^5,2CaO,HO)+4HO$, préparé par double décomposition du phosphate de soude et du chlorure de calcium en solutions étendues, qui de tous les phosphates de chaux connus est le plus facilement attaquable, le phosphate acide de chaux étant, bien entendu, écarté puisqu'il est soluble, les apatites formant au contraire le dernier degré de l'échelle.

Il arrive ainsi à dresser le tableau suivant :

	Phosphate essayé.	PhO^5 dissous °/o du PhO^5 total.
1.	Phosphate neutre de chaux	96,85
2.	— précipité de gélatine	94,09
3.	— tribasique de CaO préparé à froid	90,83
4.	Guano des îles Guanape	86,66
5.	Phosphate précipité de gélatine (autre fabrique)	82,46
6.	— tribasique CaO préparé à chaud	69,90
7.	Poudre d'os dégélatinés	67,93
8.	Phosphate précipité minéral	58,98
9.	— tribasique calciné	53,96
10.	Guano de Bolivie (Mexillones)	45,34
11.	Noir de raffinerie	43,70
12.	Cendres d'os	34,98
13.	Phosphate des Ardennes (riche)	34,26
15.	— du Lot concrétionné tendre, jaune foncé	33,93
15.	— du Lot concrétionné tendre, autre mine	30,90
16.	— des Ardennes, richesse moyenne	30,40
17.	— de Russie (nodules verts)	30,27
18.	— de l'Ain, jaune	26,52
19.	— de la vallée du Rhône (gault)	25,56
20.	— du Lot, agatisé dur, jaune clair	24,60
21.	Phosphorite du Nassau	22,40
22.	Coprolithe de Cambridge	21,84
23.	Phosphate du Lot concrétionné, blanc et tendre	21,24
24.	— du Lot agatisé, bleu et dur	19,88
25.	— de Navassa	16,17
26.	— du Lot concrétionné, brun et tendre	15,62
27.	— du Nivernais	14,19
28.	Apatite de Cacérès (Espagne)	13,16
29.	— du Canada (verte et cristallisée)	traces

L'oxalate d'ammoniaque permet donc de classer les phosphates dans un ordre vraisemblablement très voisin de leur ordre d'assimilabilité relative.

L'acide acétique permet également de saisir certaines nuances que l'oxalate n'indique pas. Il prouve par exemple que les phosphates du Midi, qui se dis-

solvent aussi bien dans l'acide acétique que dans l'oxalate, seront plus facilement assimilables que ceux des Ardennes à richesse égale.

Phosphates rétrogradés. — Des essais de culture très nombreux, entre autres ceux faits à la ferme-école de Beyrie (Landes), ont démontré que la valeur agricole de PhO^5 est la même, qu'il soit à l'état de phosphate bicalcique ou de phosphate acide soluble dans l'eau.

Il était dès lors logique de ne pas considérer comme perdu l'acide phosphorique rétrogradé, qui dans les superphosphates était passé de l'état soluble à celui de $PhO^5,2CaO,HO$.

On chercha donc une méthode qui permît de le doser dans les analyses en même temps que l'acide phosphorique resté soluble.

La première proposée le fut en Angleterre, d'où Usiglio l'apporta vers 1870 en France où elle fut employée par Poinsot tout d'abord. Elle reposait sur l'emploi d'oxalate d'ammoniaque à chaud.

Après ce que nous venons de dire, on voit tout d'abord qu'elle ne saurait être exacte, car elle ne remplit pas les deux conditions indispensables pour qu'elle soit rigoureuse, à savoir :

1° L'oxalate d'ammoniaque ne dissout pas complètement, dans les conditions de l'expérience, le phosphate neutre de chaux, mais seulement 96,85 pour 100.

2° Ce réactif ne devrait dans aucun cas toucher au phosphate primitif inattaqué, et le tableau qui précède se trouve précisément basé sur cette attaque plus ou moins complète.

En 1872, L. Frésenius, Neubauer et Luck ayant reconnu ces inconvénients, proposaient dans le même but, l'usage du citrate neutre d'ammoniaque. Malheureusement, pas plus que l'autre, ce réactif ne donne de résultats constants, et la partie dissoute est d'autant plus grande que la digestion aura été plus prolongée et la température d'attaque plus élevée.

Joulie proposa alors l'emploi de citrate d'ammoniaque ammoniacal à froid, de façon à ce que sa composition ne pût varier pendant l'expérience. D'après lui, dans ces conditions nouvelles, le résultat est aussi satisfaisant que possible. Le phosphate bicalcique se dissout parfaitement et les phosphates naturels, même les plus tendres, ne sont pas le moins du monde attaqués.

Voici comment il recommande d'opérer :

On prépare une solution de citrate formée de :

Acide citrique..............	400 gr.
Ammoniaque liquide à 22°...	500 cc.

On mélange ; l'acide se dissout, le liquide s'échauffe et perd un peu d'ammoniaque. On le laisse refroidir et on complète le volume d'un litre avec de l'ammoniaque liquide à 22 degrés. On obtient ainsi une solution normale de citrate d'ammoniaque très ammoniacal, qu'il propose comme liqueur type pour mesurer à l'analyse la solubilité utile des superphosphates rétrogradés d'une façon plus ou moins avancée. L'adoption de cette liqueur dans le commerce s'est, nous devons le reconnaître, très rapidement répandue, et en France c'est la seule employée actuellement.

L'an dernier, un congrès des fabricants, consommateurs d'engrais et intéressés, s'est réuni en Allemagne pour reprendre de nouveau l'examen de cette question et poser d'un commun accord les bases d'une méthode officielle plus exacte encore si possible et nous verrons plus loin quelles ont été ses conclusions.

ANALYSE DES PHOSPHATES

La question des dissolvants à employer mise à part, reste à étudier le mode de dosage de l'acide phosphorique dissous par eux.

Nous avons dit en commençant que depuis longtemps la méthode commerciale de Bobierre avait été reconnue insuffisante. D'un autre côté, la méthode classique, indiscutablement la plus rigoureuse, du dosage à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, est assez longue, exige des soins particuliers et ne saurait, dans les laboratoires du commerce, être mise entre les mains de tout le monde.

Diverses méthodes volumétriques ont été proposées, et on les trouvera dans les ouvrages spéciaux. Nous allons résumer ici la méthode citro-uranique de Joulie, comme étant fort employée, rapide et très exacte, pourvu toutefois que l'on opère toujours rigoureusement dans les conditions qu'il a indiquées et qui ont fait l'objet, pour leur établissement, de longs travaux comparatifs.

En deux mots, le principe de la méthode est celui-ci : Après avoir dissous le phosphate dans le dissolvant voulu, on le précipite à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien pour le séparer des impuretés qui l'accompagnent.

On jette sur un filtre, on lave incomplètement et on redissout sur le filtre même le précipité au moyen d'acide nitrique faible.

On a ainsi en solution l'acide phosphorique à doser, débarrassé d'impuretés. Cette solution neutralisée, puis acidifiée par de l'acétate acide de soude, est portée à un volume constant et titrée à une température de 100 degrés, par une solution titrée d'acétate d'urane. L'acide phosphorique est précipté à l'état de phosphate d'urane et on établit la fin de la réaction en prenant comme point, la coloration rouge intense que donnent sitôt excès d'urane des gouttes de cyanoferrure de potassium mises en contact sur une soucoupe de porcelaine, avec des gouttes d'essai prises dans la solution où a été verse l'acétate d'urane.

Pour la facilité de l'exposition, nous diviserons le procédé en trois parties :

1° *Liqueurs nécessaires;*
2° *Dissolution de la prise d'essai;*
3° *Titrage de l'acide phosphorique dissous.*

1° *Liqueurs nécessaires au procédé.*

Liqueur I.	Citrate d'ammoniaque ammoniacal.	
	400 gr. acide citrique	Dissoudre et compléter
	500 cc. AzH^3 à 22°	un litre par AzH^3 à 22°.
Liqueur II.	Citrate de magnésie.	
	400 gr. acide citrique	Faire un litre.
	20 gr. carbonate de magnésie	

Liqueur III. Chlorure ammoniacal de magnésie.
50 gr. carbonate de magnésie } Ajouter un excès d'AzH^3,
250 cc. HCl pur } faire un litre.
Liqueur IV. Ammoniaque au 1/10^e
Liqueur V. Acide azotique au 1/10e.
Liqueur VI. 100 gr. acétate de soude acide. Faire un litre.
Liqueur VII. 10 gr. prussiate de KO dans 100 cc.
Liqueur A. Solution normale d'acide phosphorique.
3^{gr},127 pyrophosphate de magnésie chimiquement pur, dissoudre dans AzO^5 } Faire un litre à 20° temp. correspond à 2 gr. PhO^5 dans 1000 cc.
Liqueur B. Solution titrée d'urane.
75 gr. nitrate d'urane. Neutraliser par une quantité équivalente d'acétate de soude, puis ajouter 10 à 15 cc. acide acétique concentré ; faire un litre.

Titre de la liqueur d'urane.

Essai préalable. — On prend 50 à 60 centimètres cubes d'eau distillée et 5 centimètres cubes liqueur VI acétate de soude et on fait chauffer au bain de sable. On verse alors la liqueur B d'urane jusqu'à ce qu'on obtienne des taches rougeâtres suffisamment nettes par le VII prussiate de potasse sur une soucoupe de porcelaine. On complète alors à 75 centimètres cubes et on essaye de nouveau. On a alors un chiffre :

Par exemple 0^{cc},30 qui est la *correction* à faire subir à tous les titres pour l'excès d'urane nécessaire à l'obtention du point.

Essai définitif. — On prend 50 centimètres cubes de liqueur A d'acide phosphorique, soit 0^{gr},10 PhO^5. On neutralise exactement par IV ammoniaque au 1/10e, on ajoute 5 centimètres cubes liqueur VI acétate de soude, pour toujours opérer dans des liqueurs acides, d'acide acétique et on chauffe. On verse ensuite B liqueur d'urane jusqu'à obtenir par le prussiate VII la même coloration rouge que plus haut.

On complète à 75 centimètres cubes et on revérifie.

On a alors par exemple versé 11^{cc},1, ce qui donne :

$$11^{cc},1 - 0^{cc},3 = 10^{cc},8.$$

On a donc

$$10^{cc},8 \text{ urane} = 0^{gr},10\ PhO^5,$$

ou

$$1^{cc},0 \text{ urane} = 0^{gr},00926\ PhO^5.$$

Tel est le titre de la liqueur.

2° *Dissolution de la prise d'essai.* — 1° *Dosage de l'acide phosphorique soluble dans l'eau.* — On prend 0^{gr},50 d'un échantillon moyen du phosphate à analyser, on les porphyrise finement et on les jette dans un ballon de 100 centimètres cubes avec 70 à 80 centimètres cubes d'eau distillée. On laisse en contact pendant cinq à six heures en agitant de temps en temps, à la température am-

biante. On complète alors à 100 centimètres cubes, on filtre et on prend 50 centimètres cubes dans un vase à précipité. Avant de faire la précipitation à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien et dans le but d'empêcher la précipitation du fer, de l'alumine et surtout de la chaux, on ajoute à la liqueur un acide organique, l'acide citrique, qui jouit de cette propriété comme d'autres encore, l'acide tartrique par exemple. On introduit donc 10 centimètres cubes de citrate de magnésie II et de l'ammoniaque en excès. On agite et on laisse reposer. Après six heures environ, le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien est complet; — 2° *Dosage de l'acide phosphoriqae assimilable, c'est-à-dire soluble dans le nitrate I.* — On pèse, comme plus haut le nitrate, 0cc,50 de matière, et on les met dans un petit mortier en verre. D'un autre côté, on mesure 40 centimètres cubes de citrate I. On broie le phosphate avec cette liqueur ajoutée peu à peu, de façon à obtenir une pâte aussi fine que possible, et lorsque les 40 centimètres cubes sont introduits, on vide le contenu du mortier dans 100 centimètres cubes. On lave celui-ci à l'eau distillée, et on complète jusqu'au trait de jauge; on agite et on laisse reposer à froid pendant une heure en remuant fréquemment. On filtre alors, on prend 50 centimètres cubes et comme nous avons déjà dans la liqueur beaucoup d'acide citrique, il n'y a plus qu'à précipiter par du chlorure de magnésie III et un excès d'ammoniaque. Puis repos de six heures; — 3° *Dosage de l'acide phosphorique total.* — On pèse 5 grammes de l'échantillon porphyrisés ou non, et on les chauffe avec 20 centimètres cubes AzO^5 et de l'eau. Après un quart d'heure, on verse le tout dans un ballon, on fait refroidir et on complète à 100 centimètres cubes. Après filtration on prélève 10 centimètres cubes, on ajoute un peu d'eau, puis, comme plus haut, 10 centimètres cubes liqueur citrate de magnésie II et de l'ammoniaque.

Après six heures, la précipitation est faite.

3° *Titrage de l'acide phosphorique dissous.* — De quelque solution qu'il ait été précipité, une fois le phosphate ammoniaco-magnésien obtenu, on le jette sur un filtre sans plis et on lave vivement deux ou trois fois avec l'ammoniaque au 1/10e IV qui a servi d'abord à rincer le vase à précipité. On laisse égoutter le filtre. Il faut alors redissoudre sur le filtre même le précipité lavé. Pour cela on prend une pissette à pointe très effilée et contenant AzO^5 au 1/10e V. On lave le vase sur les parois duquel adhèrent encore des traces de phosphate, elles se dissolvent et on jette cet acide sur le filtre. Le précipité se dissout et on poursuit deux ou trois lavages avec ce même acide, mais de façon à ne pas en employer plus de 50 centimètres cubes.

Ces liqueurs reçues dans un vase de Bohême à fond plat jaugé à 75 centimètres cubes, sont neutralisées par AzH^3, en se guidant sur le moment de réapparition du précipité. Cela fait, on ajoute 5 centimètres cubes liqueur acétate de soude VI et on chauffe au bain de sable.

Lorsque le liquide bout, on fait le titre par l'urane comme plus haut.

Exemple. On a versé 4cc,8 de liqueur d'urane dans un essai :

$$4^{cc},8 - 0^{cc},3 = 4^{cc},5$$
$$0,00926 \times 4^{cc},5 = 0^{gr},04167 \text{ PhO}^5.$$

Si la prise d'essai était de $0^{gr},25$, on aura :

$$0^{gr},25 : 0^{gr},04167 :: 100 : x$$
$$x = 16,67\ \%\ PhO^5.$$

Si dans un dosage on venait à dépasser le point, on pourrait, pour ne pas recommencer, ajouter un volume connu d'acide phosphorique normal A, 5 centimètre cube, par exemple $= 10^{cc},8$ liqueur d'urane, puis le titre terminé, on retrancherait $1^{cc},08$ du volume définitif versé.

Cette méthode volumétrique de Joulie, un peu longue à exposer et qui exige beaucoup de préparations de liqueurs, est, une fois qu'on la possède, assez expéditive, et elle permet de mener de front beaucoup d'essais. Les résultats qu'elle donne sont de plus très satisfaisants.

Méthode de Ferdinand Jean. — La modification suivante à cette méthode a été proposée par Ferdinand Jean.

Il dissout le phosphate à essayer dans l'acide azotique, filtre, ajoute un léger excès d'ammoniaque à la liqueur filtrée, et redissout directement le précipité par de l'acide citrique. On obtient ainsi une liqueur parfaitement limpide qu'on fait bouillir avec de l'acétate d'urane. Il se forme un précipité jaune de phosphate ammoniaco-uranien qu'on lave à l'eau bouillante, qu'on sèche, calcine et pèse. Il renferme alors 20,04 pour 100 PhO^5.

La présence du fer et de l'alumine serait sans inconvénient grâce à l'acide citrique. Ce procédé bien conduit est assez exact, mais ne présente aucun avantage sur le procédé rigoureux au phosphate ammoniaco-magnésien, puisqu'il faut de toutes façons laver le précipité à fond et opérer par pesée dans un cas comme dans l'autre.

Méthode du phosphate ammoniaco-magnésien. — Pour nous, du reste, nous dirons que, toutes choses examinées, c'est encore ce dernier procédé que nous préférons à tous les autres, puisque aussi bien dans le procédé Joulie, il faut produire ce précipité ammoniaco-magnésien, et nous ne reculons pas devant la pesée, bien plus exacte que les autres modes de dosage. Nous recommandons par contre vivement le mode de précipitation de Joulie par le citrate de magnésie, qui est très efficace pour obtenir à la pesée un phosphate exempt d'impuretés.

Méthode du congrès de Halle. — Ce congrès, qui s'est tenu le 18 décembre 1881 à Halle, après avoir examiné les méthodes de dosage des phosphates actuellement en usage, a formulé contre elles différentes critiques et proposé certaines modifications de détail qui ont certainement du bon. Par contre, on ne peut pas dire qu'il en soit sorti de toutes pièces un procédé quelconque nouveau. Ce sont des perfectionnements, mais pas davantage. En voici le résumé :

1° Le dosage de l'humidité doit se faire : à 100 degrés pour les phosphates bruts, à 130 degrés pour les vieux noirs.

Si pendant la dessiccation il se dégageait du carbonate d'ammoniaque, il faudrait déterminer la quantité ainsi perdue.

Pour la détermination de l'eau dans les superphosphates, il y a trop de causes d'erreur pour qu'elle puisse avoir lieu.

2° Dosage de l'acide phosphorique soluble dans l'eau. On doit faire macérer 20 grammes du superphosphate sans trop les broyer, dans 1 litre d'eau à la température ambiante pendant deux heures.

La solution obtenue ne doit pas contenir plus de 20 pour 100 d'acide phosphorique; si elles étaient plus riches, on les étendrait d'eau.

Pour faire la précipitation, au lieu de se préserver contre l'influence du fer et de l'alumine par l'acide citrique, on devra complètement les éliminer au préalable par l'addition de 50 centimètres cubes d'acétate d'ammoniaque pour 200 centimètres cubes de la solution filtrée. On prépare cet acétate d'ammoniaque en prenant :

100 gr. acétate d'ammoniaque }
100 cc. acide acétique concentré } dans un litre.

Ce précipité de phosphate de fer et d'alumine lavé trois fois à l'eau chaude, calciné et pesé, contient 50 pour 100 PhO^5, ce qui permet de tenir compte de PhO^5 ainsi précipité.

Le dosage volumétrique direct par l'urane peut se faire dans tous les phosphates ne contenant pas plus de 1 pour 100 de PhO^5 combiné au fer et à l'alumine.

On emploie pour cela la liqueur d'urane suivante :

100 gr. azotate d'urane }
100 gr. acétate d'ammoniaque } Faire $2^l,820$,

que l'on titre avec la solution normale d'acide phosphorique :

$7^{gr},5$ $PhO^5,3CaO$ pur }
dissous dans SO^3HO } Faire un litre.

Le titrage s'effectue sur 50 centimètres cubes de solution débarrassée de fer et d'alumine, et le point est donné par le prussiate de potasse sur une soucoupe.

3° La détermination du phosphate rétrogradé par le citrate d'ammoniaque neutre ou ammoniacal d'après Frésenius, Neubauer et Luck, ou d'après Pettermann et Joulie, n'est nullement exacte.

Néanmoins, puisqu'il y a là un usage reçu, on continuera à s'en servir, mais en employant la digestion à 38 ou 40 degrés de température, dans 100 centimètres cubes citrate ammoniacal étendu à 250 centimètres cubes par de l'eau distillée.

L'acide phosphorique se dose ensuite soit dans la solution, soit dans le résidu.

4° Dosage de l'acide phosphorique insoluble ou de l'acide phosphorique total.

Dans les poudres d'os, on doit détruire d'abord les matières organiques par

calcination ou par oxydation avec le chlorate de potasse et l'acide nitrique, et la solution azotique diluée est traitée comme celle des superphosphates.

Dans les phosphates bruts, l'oxydation par le chlorate de potasse doit se faire avec HCl, si PhO^5 est dosé volumétriquement, et par $AzO^5 + 10$ centimètres cubes HCl s'il doit être dosé en poids par le molybdène.

Règle générale, PhO^5 doit toujours être dosé par pesée.

5° Le congrès recommande aussi comme donnant d'excellents résultats, la méthode de dosage en poids par le molybdène, indiquée par Sonnenshein il y a longtemps déjà. Cette méthode est très bonne en effet, car on peut l'appliquer à de très petites quantités d'acide phosphorique en présence de fortes proportions d'oxyde de fer et d'alumine, mais comme elle exige une grande quantité d'acide molybdique, réactif assez cher, on ne l'emploie dans le commerce que lorsque l'on ne peut faire usage des autres procédés.

Acides libres dans les superphosphates. — Pour terminer l'étude analytique des superphosphates, indiquons comment Kolb opère pour se rendre compte des proportions d'acides phosphorique et sulfurique libres contenus dans un superphosphate.

On pèse 2 grammes de matière et on les broie rapidement avec environ un demi-litre d'eau distillée froide ; on jette de suite le liquide sur un filtre, puis on broie de nouveau le résidu avec un quart de litre d'eau et on jette encore rapidement le liquide sur le même filtre.

L'acide phosphorique libre est ainsi éliminé en grande partie et n'a pas le temps de réagir sur les phosphates insolubles. On achève ensuite de dissoudre le superphosphate restant dans un quart de litre environ pendant quelques heures ; on jette le tout sur le même filtre et on lave à l'eau froide. On réunit tous les liquides filtrés et on y dose l'acide phosphorique dissous. On trouve ainsi un poids P comprenant l'acide phosphorique libre, plus l'acide sulfurique à l'état de phosphate monocalcique.

On pèse ensuite 4 grammes de superphosphate qu'on broie avec de l'alcool à 90 degrés environ, on laisse digérer, on filtre et on lave à l'alcool de façon à faire 1 litre. Sur un demi-litre (soit 2 grammes) on dose l'acide sulfurique libre au moyen de chlorure de baryum et on a un poids Z.

Sur l'autre demi-litre qu'on étend d'eau, on dose l'acide phosphorique.

Le poids Q d'acide phosphorique trouvé comprend l'acide sulfurique libre, plus la moitié de celui qui était à l'état de phosphate monocalcique, car Kolb a constaté que l'alcool a dédoublé ce dernier comme suit :

$$2(PhO^5,CaO,2HO) = PhO^5,3HO + PhO^5,2CaO,HO.$$

D'après cela soient

x l'acide phosphorique libre et
y l'acide phosphorique à l'état de $PhO^5,CaO,2HO$.

On a :

$$P = x + y \qquad Q = x + \frac{y}{2}.$$



D'où l'on tire :

$$x = 2Q - P$$
$$y = 2(P - Q).$$

Le résidu M laissé sur le filtre peut être ensuite analysé de la façon suivante : on le fait bouillir avec du carbonate de soude en excès et on filtre. Dans ce liquide on pourra doser l'acide sulfurique combiné, au moyen du chlorure de baryum et dans l'insoluble se trouvent réunis silice, alumine et oxyde de fer.

Enfin, par des dosages directs sur d'autres prises d'essai, on pourra doser la chaux totale et séparément par différence PhO^5 du phosphate bicalcique et du phosphate tribasique inattaqué.

On connaîtra dès lors tous les éléments du superphosphate, et par quelques calculs on pourra reconstituer exactement sa composition à l'état sec.

PROCÉDÉS NOUVEAUX CONCERNANT L'INDUSTRIE DES PHOSPHATES, PHOSPHATES PRÉCIPITÉS ET AUTRES

L'industrie des superphosphates telle que nous venons de l'étudier a, dans ces dernières années, vu son domaine s'étendre progressivement par suite de nouvelles inventions et d'utilisation de résidus tels que les solutions acides des fabriques de gélatine.

Citons d'abord un procédé pour l'extraction de l'acide phosphorique des phosphates pauvres ou contenant une grande quantité de fer et d'alumine, et pour l'emploi de cet acide phosphorique pour la production de superphosphates riches.

Ce procédé, proposé par Müller et Packard, a donné de très bons résultats et il s'est beaucoup répandu depuis, tant en France qu'en Allemagne.

L'extraction de l'acide phosphorique des phosphates pauvres était restée longtemps peu avantageuse, parce qu'une trop grande quantité d'acide phosphorique était perdue, tant par une décomposition imparfaite du phosphate que par suite de trop grandes pertes dans le lavage de la boue. Cet inconvénient tout mécanique a été complètement levé par une installation appropriée et une utilisation rationnelle de l'acide phosphorique. L'attaque du phosphate naturel pauvre par l'acide sulfurique a lieu mécaniquement comme pour le superphosphate, dans deux pétrins superposés, mais verticaux.

Après une heure de réaction dans le premier pétrin, la masse est descendue dans le second situé au-dessous tandis qu'on recharge le premier ; dans ce second appareil, l'action se complète, et la matière est diluée de façon à pouvoir être passée aux filtres-presses sitôt la solution de PhO^5 complète.

Le mélange boueux est alors introduit au moyen de pompes spéciales à membranes, avec soupapes en plomb durci, dans des filtres-presses en bois garnis de flanelle. La solution d'acide phosphorique qui en sort par les robinets, contient environ de 7 à 8 pour 100 PhO^5, elle coule directement dans une étuve et de là aux appareils à concentration.

Quant aux tourteaux des filtres-presses, ils contiennent encore de l'acide phosphorique soluble retenu mécaniquement, aussi faut-il les laver à l'eau, à l'aide d'une pompe foulante ordinaire. Ce lavage peut être considéré comme erminé lorsque l'eau ne sort plus qu'à 1 degré.

Ces eaux faibles ou petites eaux trouveraient difficilement un emploi, et plutôt que de les évaporer à feu direct, on préfère concentrer l'acide sulfurique en employant de l'acide à 66 degrés que l'on étend avec elles à 53 degrés pour l'attaque d'autres portions de phosphate naturel, et on obtient ainsi tout PhO^5 à une fraction insignifiante près. Quant à la solution d'acide phosphorique à 8 degrés qui sort des presses, on commence par la chauffer dans des étuves garnies de plomb pour la concentrer ensuite dans des fours dont la sole en produits réfractaires est garnie également de plomb. Ces fours sont à réverbère, en sorte que la flamme après avoir chauffé la sole revient en avant avec les gaz de combustion et passe au-dessus de la surface du liquide pour s'échapper en même temps que les vapeurs d'eau dans la cheminée.

L'acide phosphorique obtenu par ce moyen, lorsqu'il est concentré à 1,5 ou 1,6 de densité, se trouve sali par les produits de la combustion, mais cela ne gêne en rien pour la fabrication des superphosphates.

Ce traitement nouveau des phosphates permet donc d'employer de l'acide phosphorique au lieu d'acide sulfurique, comme dans la fabrication ordinaire. On calcule sur deux équivalents d'acide phosphorique pour un équivalent de phosphate de chaux, en sorte que ce sel tribasique de chaux produit trois équivalents de sel monobasique.

On obtient par ce procédé des superphosphates excessivement riches et titrant jusqu'à 40 degrés en PhO^5, ce qui peut être d'un énorme intérêt dans le cas de transports lointains. Comme main-d'œuvre, on doit compter environ 0 fr. 30 par 100 kilogrammes de phosphate naturel mis en œuvre, ce qui avec un produit fabriqué contenant 40 pour 100 de PhO^5 est encore meilleur marché que dans le travail mécanique des superphosphates ordinaires.

Phosphates précipités. — Au lieu de traiter par ce moyen les phosphates pauvres pour se débarrasser de leurs impuretés, on peut encore dans leur traitement remplacer l'acide sulfurique par de l'acide chlorhydrique, de façon à dissoudre la totalité de la chaux et de l'acide phosphorique. Quant au résidu insoluble, il contient toutes les impuretés, sable, silice et argile, qui accompagnaient le minerai. L'acide phosphorique n'étant pas employé à l'état liquide, on peut le précipiter de la dissolution par de la chaux ou par tout autre moyen convenable.

Il en est exactement de même des résidus de la fabrication de la gélatine. Lorsque, après avoir fait macérer pendant le temps voulu les cornillons et les déchets d'os dans de l'acide chlorhydrique dilué, on les retire des cuves à l'état gélatineux, tout le phosphate de chaux qu'ils renfermaient est passé en solution, et après avoir laissé déposer celle-ci, la liqueur claire est dans des conditions tout à fait convenables pour la précipitation de PhO^5. Si l'on emploie un lait de chaux assez clair, il se produit immédiatement un précipité volumineux de phosphate de chaux très ténu, à l'état de phosphate bicalcique ou de phosphate trical-

cique, ou plus souvent encore un mélange de composition variable de ces deux phosphates, suivant la proportion de chaux employée et surtout suivant la température et la façon dont on a opéré son addition.

Aussi, quoique très simple en apparence, cette fabrication ne laisse-t-elle pas que de présenter certaines difficultés. Le phosphate tribasique précipité, tout en étant en effet, par sa ténuité même, bien plus assimilable que le phosphate tribasique naturel qui lui a donné naissance, n'est pas soluble au citrate d'ammoniaque, par conséquent ne ressortirait pas à l'analyse, et partant ne serait pas payé.

Le talent du fabricant est donc par un travail convenable d'arriver à élever le plus possible le quantum de phosphate bicalcique. Disons tout de suite que depuis l'origine de grands perfectionnements se sont réalisés, et qu'à l'heure qu'il est, par des procédés tenus plus ou moins secrets, on est arrivé à faire couramment des phosphates précipités contenant jusqu'à 96 pour 100 de $PhO^5,2CaO,HO$.

C'est ainsi que l'on a vu successivement employer comme précipitants l'eau de chaux, le carbonate de chaux, la magnésie et le carbonate de magnésie, pour saturer tout ou partie de l'acidité des solutions de PhO^5.

Indiquons entre autres le procédé suivant proposé par C. Morfit qui, s'il n'a pas toute notre approbation, résout cependant une partie des difficultés.

Il consiste à prendre le phosphate réduit en poudre et à l'attaquer dans une cuve convenable avec une quantité suffisante, mais autant que possible sans excès, d'acide chlorhydrique du commerce.

Une fois la solution claire soutirée, elle est traitée dans une cuve séparée avec de la chaux ou de la magnésie, mais seulement dans la proportion d'oxyde de calcium ou de magnésium nécessaire pour neutraliser la moitié seulement de l'acide chlorhydrique qui a pu se combiner avec les deux équivalents de chaux disponibles dans $PhO^5,3CaO$. C'est là un chiffre que l'analyse suivie du produit doit indiquer journellement afin de distinguer le quantième d'acide phosphorique qui appartient à la chaux, de celui qui peut être combiné aux oxydes de fer et d'alumine.

Cette quantité de chaux ou de magnésie à introduire étant bien établie, on l'ajoute graduellement en chauffant et en agitant sans discontinuer jusqu'au moment où la matière s'épaissit et forme une pâte qui prend subitement de la consistance.

A ce moment, la masse doit être inondée d'eau chaude, on la soumet encore à une bouffée de chaleur, puis on la laisse déposer pendant vingt-quatre heures.

Le phosphate de chaux s'est alors déposé au fond de la cuve, laissant une solution de chlorure de calcium qui contient presque tous les composés de fer et d'alumine présents dans le phosphate primitif.

A côté de cette méthode, on en a, comme nous l'avons dit, employé d'autres, les unes meilleures, les autres moins bonnes, mais dont chaque fabricant conserve un peu pour lui le secret. Toujours est-il qu'à mesure que l'habitude de l'usage des phosphates précipités se répandra, cette industrie se développera, appelée qu'elle est, selon nous, à rendre les meilleurs services à l'agriculture.

ENCYCLOPÉDIE

CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. **ARSON** et **AUDOUIN**, ing. en chef des travaux chim. à la Compagnie parisienne du gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'École polytechnique; **BERTHELOT**, sénateur, membre de l'Institut
BOUILLET, ing. dir. de la maison Christophle; **M. BOURGEOIS**, prép. du cours de chimie organique au Muséum
BOURGOIN, profes. à l'École de pharm.; **BOUTAN**, ingén. des Mines; **CAMUS**, directeur de la Compagnie du gaz
AD. CARNOT, directeur des études de l'École des mines; **CHASTAING**, pharmacien en chef de la Pitié
CLÈVE, prof. à l'Université d'Upsal; **CH. CLOEZ**, répétit. à l'École polyt.; **CUMENGE**, ing. en chef des mines
CURIE (J.), maître de conférences à la Faculté des sciences de Montpellier; **DEBIZE**, ingénieur des manuf. de l'État
DEBRAY, membre de l'Institut; **DECAUX**, directeur des teintures des manuf. de l'État; **DEHÉRAIN**, prof. au Muséum
DITTE, professeur à la Faculté des sciences de Caen; **DUBREUIL**, président de la chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX, prof. à l'Instit. agronom.; **DUPRÉ**, s.-dir. du labor. municipal; **DUQUESNAY**, ing. des manuf. de l'État
EUVERTE, directeur des forges de Terre-Noire; **DE FORCRAND**, docteur ès-sciences; **FUCHS**, ing. en chef des Mines
GAUDIN, ancien élève de l'École polytechnique, prof. de chimie; **GIRARD**, directeur du laboratoire municipal
L. GRUNER, inspecteur général des mines; **GUNTZ**, agrégé de l'Université
HENRIVAUX, direct. de la manuf. des glaces de St-Gobain; **HERSEL**, ingénieur civil des Mines
JOANNIS, docteur ès-sciences; **JOLY**, maître de conférences à la Sorbonne
JOULIE, pharmacien en chef de l'hospice Dubois; **JUNGFLEISCH**, professeur à l'École de pharmacie
KOLB, administrateur de la Société des manufactures des produits chimiques du Nord
LEIDIÉ, pharm. en chef de l'hôpital Necker; **LEMOINE**, ing. en ch. des ponts et chaussées, répétit. à l'École polytechnique
LODIN, ing. des mines; **MALLARD**, prof. à l'École des mines; **MARGOTTET**, prof. à la Faculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, prés. du conseil d'admin. de la compagnie paris. du gaz; **MARGUIN**, anc. élève de l'École polyt.
MATHEY, dir. des houillères de Blanzy; **MEUNIER (STANISLAS)**, aide natur. au Muséum; **MOISSAN**, agrégé à l'Éc. de pharm.
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique.
MUNTZ, dir. des travaux pratiques de Chimie au cons. des Arts-et-Métiers; **NIVOIT**, profes. à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; **OGIER**, dir. du laboratoire de toxicologie à la préfecture de police
PABST, chimiste principal au laboratoire municipal; **PARMENTIER**, profes. de la Faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINEY, directeur des usines de produits chim. du midi; **PERSOZ** fils, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; **PORTES**, pharm. en chef de l'hôpital de Lourcine; **PRUNIER**, prof. à l'École de pharmacie
RIBAN, directeur du laboratoire de la Sorbonne; **ROSWAG**, ingénieur civil des Mines
ROUSSEAU, s.-dir. du laboratoire de chimie de la Sorbonne; **SABATIER**, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse
SARRAU, professeur à l'École polytechnique; **SCHLAGDENHAUFEN**, prof. à la Faculté de médecine de Nancy
SCHLŒSING, prof. au Conservatoire des arts et métiers; **SOREL**, anc. ingén. des manuf. de l'État
TERREIL, aide naturaliste au Muséum; **TERQUEM**, professeur à la Faculté de Lille;
URBAIN, répétiteur à l'École centrale des arts et manufactures; **VERNEUIL**, professeur de chimie
VIEILLE, ing. des poudres et salpêtres; **VILLIERS**, agrégé à l'École de pharm.; **VINCENT**, prof. à l'École centrale
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon; **WELDON**, membre de la Société royale de Londres, etc.

TOME V. — APPLICATIONS DE CHIMIE INORGANIQUE

1re SECTION : **Produits chimiques**

2me *partie*

Par MM. POMMIER et PÉCHINEY

5° Aluns, Sulfates d'Alumine par M. POMMIER. — 6° Chlorates par M. PÉCHINEY



PARIS

DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES

49, Quai des Augustins, 49

1884

SULFATE D'ALUMINE ET ALUN

Par M. Léon POMMIER
Ancien élève de l'École polytechnique.

SULFATE D'ALUMINE

Le sulfate d'alumine est un sel composé d'acide sulfurique, d'alumine et d'une quantité d'eau variable suivant son degré de concentration.

Historique. — Jusqu'en 1845, le sulfate d'alumine ne fut qu'un produit de laboratoire. C'est à cette époque seulement que M. Pommier, manufacturier à Paris, fabriqua pour la première fois un produit susceptible d'être utilisé par l'industrie. Il fut d'abord employé par les teinturiers pour remplacer l'alun comme mordant. Sa trop grande acidité, qui n'avait aucun inconvénient en teinture, ne lui permit pas au début de supplanter l'alun dans le collage du papier; mais lorsqu'on sut fabriquer un sulfate suffisamment neutre, il fut promptement adopté par un grand nombre de fabricants de papiers, qui abandonnèrent soit totalement, soit partiellement, l'alun. Depuis cette époque jusqu'à ce jour, les progrès du sulfate d'alumine n'ont fait que s'accentuer. Ce résultat était facile à prévoir; en effet, les diverses applications de l'alun ne reposent que sur sa teneur en sulfate d'alumine, et par suite en alumine; or, tandis que l'alun renferme à peu près 10 pour 100 d'alumine, le sulfate ordinaire en contient environ 13 pour 100 et coûte 25 pour 100 de moins que l'alun.

La matière première qui servit d'abord à la fabrication du sulfate d'alumine fut le kaolin ou silicate d'alumine; mais il fut presque entièrement abandonné lorsqu'on connut la bauxite qui est deux fois plus riche en alumine. C'est actuellement encore la bauxite qui sert à préparer la majeure partie de la production de ce produit. L'alunite, qui est utilisée principalement pour la fabrication de l'alun, fournit aussi des quantités importantes de sulfate.

Le sulfate d'alumine ordinaire renferme toujours une certaine proportion de sulfate de sesquioxyde de fer, et cela parce que les minerais alumineux employés contiennent toujours de l'oxyde de fer. Dans la plupart des cas la présence de ce

fer n'est pas nuisible; certaines industries cependant, et en particulier certaines teintures, telles que celle du rouge d'Andrinople à l'alizarine, exigent un sulfate d'alumine exempt de fer. On fabrique actuellement et par plusieurs procédés, un produit satisfaisant à cette condition aussi bien que l'alun épuré.

Nous allons exposer les différentes méthodes de préparation du sulfate d'alumine ordinaire et épuré.

I. FABRICATION DU SULFATE D'ALUMINE ORDINAIRE PAR LE KAOLIN ET L'ACIDE SULFURIQUE.

Le kaolin à l'état brut est un minéral friable, ordinairement blanc, parfois jaunâtre, grisâtre, verdâtre ou même rougeâtre. Il provient de la décomposition des roches feldspathiques, qui se sont transformées en silicates de potasse solubles dans l'eau, et en silicate d'alumine basique qui n'est autre que le kaolin. Il se rencontre en amas ou filons, dont l'exploitation se fait le plus souvent à ciel ouvert, ou au moyen de puits. Il est en général formé par un assemblage de grains de quartz ou de sable, de petits fragments de silicates à diverses bases, et d'argile qui constitue la matière utile. Le kaolin pur est séparé, au moyen de lavages, des matières étrangères avec lesquelles il se trouve naturellement mélangé. Lorsque l'exploitation se fait à ciel ouvert, on dirige, à l'aide de pompes, de l'eau à la partie supérieure de la masse; cette eau, se répandant sur le sol tandis que des ouvriers y piochent à même, se charge de matières qu'elle entraîne par une pente ménagée à cet effet; puis, en passant par une série de ruisseaux cimentés où elle dépose successivement les parties lourdes qu'elle tenait en suspension, elle se rend dans de grands bassins où elle est recueillie. Elle constitue alors un liquide laiteux, ne renfermant plus que le kaolin pur, plus léger que les autres matières qui l'accompagnaient. Ce liquide est abandonné dans les bassins, jusqu'à ce que par l'évaporation naturelle il prenne une consistance pâteuse; on divise alors la masse en pains que l'on fait sécher en les exposant à l'air sur des étagères. On obtient ainsi le kaolin tel qu'il est livré à l'industrie. Lorsque l'exploitation se fait au moyen de puits, on commence par former sur le sol des amas de kaolin brut, et l'on opère de la même façon. On a aussi essayé de pratiquer la séparation du kaolin pur à l'aide d'un ventilateur agissant sur la matière brute préalablement pulvérisée, on n'a pas obtenu un résultat complètement satisfaisant. Les principaux gisements de kaolin sont : en Angleterre, dans le comté de Cornouailles; en France, à Saint-Yrieix près de Limoges, et dans les départements de l'Allier et du Puy-de-Dôme.

Voici une analyse du kaolin de Saint-Yrieix :

Silice	48.57
Alumine	34.95
Oxyde de fer	1.26
Potasse	2.40
Magnésie	Traces
Eau	12.62
Perte	0.40
	100.00

La constitution des kaolins des autres provenances est peu différente de celle-ci.

Pour obtenir le sulfate d'alumine, on commence par pulvériser le kaolin aussi finement que possible à l'aide de meules et de tamis, puis on le calcine pendant deux ou trois heures dans des fours à réverbère à voûtes surbaissées. Chaque four contient de 2 à 300 kilogrammes de matière. La calcination a pour but de peroxyder le fer contenu dans le kaolin, et par là de le rendre moins attaquable par l'acide; elle rend au contraire l'alumine plus apte à être attaquée, pourvu que l'on n'exagère pas la température de calcination. La température du rouge sombre est celle qui convient. Le kaolin calciné est retiré du four à l'aide d'un récipient en fer, et versé tel quel dans une chaudière cylindrique en plomb d'une capacité de 12 à 1500 litres, et chauffée à la vapeur à l'aide d'un barbotteur. L'opération se fait sur 200 kilogrammes de kaolin, qui nécessitent pour être attaqués 300 kilogrammes d'acide sulfurique à 55° B.

On fait arriver l'acide sulfurique dans la chaudière sur le kaolin encore chaud, l'attaque commence immédiatement; comme ainsi la masse serait trop épaisse, on la noie avec de l'eau en même temps que l'on ouvre progressivement le robinet de vapeur. On a soin de remuer vigoureusement avec une spatule en bois durant toute la réaction, afin qu'aucune partie du kaolin ne reste inattaquée. Lorsque la réaction est terminée, on abandonne la masse au repos pendant deux ou trois jours, pour laisser déposer la silice qui se trouve libre et se précipite. On décante ensuite au moyen d'un siphon le liquide clair qui n'est autre que du sulfate d'alumine marquant de 20 à 25° B, et on l'envoie dans une autre chaudière en plomb, hémisphérique et chauffée par la vapeur à l'aide d'un serpentin également en plomb. Là, on le concentre à un degré variable, suivant la qualité que l'on veut obtenir, puis on le coule sur une table en plomb à bords relevés, à laquelle on donne le nom de cristallisoir.

En refroidissant, la masse s'épaissit rapidement. On la divise en plaquettes de différentes dimensions avant qu'elle ne soit entièrement solide, au moyen de râteaux en bois à dents largement espacées, puis on attend le refroidissement complet. On décolle alors les plaquettes, que l'on emballe, et l'opération est ainsi terminée.

Pour attaquer toute l'alumine contenue dans le kaolin, on est obligé d'employer une proportion d'acide supérieure à celle théoriquement nécessaire. Il en résulte que le sulfate d'alumine ainsi fabriqué renferme un peu d'acide libre, ce qui d'ailleurs, pour certains usages, n'a aucun inconvénient. Mais lorsqu'on veut obtenir un sulfate neutre, on peut durant la concentration saturer l'excès d'acide par de l'alumine hydratée pure, qui provient du traitement de la cryolithe, et dont nous reparlerons plus loin. Il est important, cependant, de ne pas ajouter un excès d'alumine, car il se formerait du sulfate d'alumine basique naturellement jaune, qui teinterait toute la masse, et par suite la rendrait impropre à être livrée au commerce.

100 kilogrammes de kaolin d'une composition analogue à celui dont nous avons donné l'analyse fournissent environ 275 kilogrammes de sulfate.

II. FABRICATION DU SULFATE D'ALUMINE ORDINAIRE PAR LA BAUXITE ET L'ACIDE SULFURIQUE.

La bauxite est de l'alumine hydratée. Son existence a été signalée en 1821 par Berthier, aux Baux, près de Tarascon (Bouches-du-Rhône), d'où son nom de bauxite. C'est un minéral dur et cassant, généralement rose, et d'autant plus rouge qu'il contient plus de fer. Son gisement le plus important est dans le midi de la France; il est formé par une série de gîtes qui s'étendent depuis Tarascon jusqu'à Antibes sur plus de 150 kilomètres de longueur. On a découvert également de la bauxite au Sénégal, en Calabre, en Irlande et en Autriche. Voici des analyses des principaux types de bauxite :

	Rose.	Jaune avec veines brunes.	Rouge clair.	Rouge brun.	Brun foncé.
	—	—	—	—	—
Alumine.	66.82	54.10	55.00	44.40	44.10
Eau.	15.00	21.90	13.10	9.79	12.00
Sesquioxyde de fer.	1.92	10.40	24.20	30.30	37.20
Silice.	16.26	12. »	7.50	15.00	4.70
Chaux.	»	»	1.50	»	»
	100.00	98.40	99.30	99.49	98.00

On voit que la bauxite présente des variétés très distinctes, et que plus elle est foncée, moins elle est riche en alumine, et plus elle contient de fer.

Le type généralement employé aujourd'hui est le premier, qui est fourni en quantités suffisamment considérables à la consommation par les gisements du midi de la France.

La bauxite est d'abord pulvérisée finement comme le kaolin; c'est d'ailleurs la première opération à faire subir à la matière première quelle qu'elle soit dans la fabrication qui nous occupe.

La bauxite étant un hydrate d'alumine, et non un silicate d'alumine, et de plus le fer s'y trouvant à l'état de sesquioxyde, il est inutile de la calciner avant de l'attaquer par l'acide sulfurique. La combinaison se fait absolument de la même manière et dans le même récipient que pour le kaolin. — 400 kilogrammes de bauxite exigent pour être attaqués complètement 1000 kilogrammes d'acide sulfurique à 60° B. Lorsque la réaction est terminée, on laisse la masse en repos pendant deux ou trois jours; la silice se dépose. On décante alors le liquide surnageant que l'on concentre, et que l'on coule exactement comme dans le traitement du kaolin.

100 kilogrammes de bauxite donnent un rendement de 400 kilogrammes de sulfate d'alumine ordinaire.

III. FABRICATION DU SULFATE D'ALUMINE ORDINAIRE PAR LE PROCÉDÉ DE M. DELAMINNE.

La métallurgie du plomb par la galène ou sulfure de plomb PbS, et celle du zinc par la blende ou sulfure de zinc ZnS, donnent pendant le grillage de ces minerais un dégagement d'acide sulfureux que M. Delaminne utilise, en son usine d'Ampsin en Belgique, à la fabrication du sulfate d'alumine. L'acide sulfureux est recueilli avec les vapeurs d'eau qui l'accompagnent, et dirigé dans des canaux pratiqués au sein d'une masse argileuse ; au contact de l'oxygène de l'air, il donne de l'acide sulfurique, qui transforme l'argile en sulfate d'alumine. La masse ainsi transformée est lessivée par une méthode identique à celle que nous exposerons plus loin dans la fabrication de l'alun au moyen des schistes alumineux. Les lessives sont évaporées, et le sulfate est obtenu en plaquettes par le procédé habituel. Le minerai alumineux qu'utilise M. Delaminne est formé de vieux schistes argileux traités précédemment par les anciennes méthodes et mal épuisés. Il obtient ainsi des quantités de sulfate d'alumine beaucoup plus considérables que celles fournies par leur premier traitement.

IV. FABRICATION DU SULFATE D'ALUMINE ORDINAIRE PAR L'ALUNITE ET L'ACIDE SULFURIQUE.

Nous verrons plus loin, en nous occupant de la fabrication de l'alun, comment on obtient à la fois du sulfate d'alumine et de l'alun dans le traitement de l'alunite de Madriat.

V. FABRICATION DE L'ALUM CAKE.

Les Anglais, et entre autres M. Pochin à Manchester, ont fabriqué les premiers, sous ce nom, un produit qui n'est autre que du sulfate d'alumine brut, et qui est utilisé dans la fabrication des papiers communs. On l'obtient en traitant le kaolin par l'acide sulfurique. Voici comment MM. Pommier et C[ie] fabriquent ce sulfate dans leur usine de Gennevilliers :

Dans une marmite hémisphérique en fonte, d'environ $1^m,50$ de diamètre, on met 200 kilogrammes de kaolin calciné, sortant du four, sur lesquels on fait arriver 300 kilogrammes d'acide sulfurique à 53° B. chaud ; il se produit une attaque énergique, pendant laquelle on a soin de remuer avec des ringards en fer, pour qu'aucune partie du kaolin ne reste inattaquée. Au bout de quelques minutes la réaction est terminée, et le tout se prend en une masse compacte, que l'on divise au moyen d'instruments coupants, avant le durcissement complet. Le produit ainsi obtenu, refroidi, puis pulvérisé, n'est autre que l'alum cake. Il diffère essentiellement du sulfate ordinaire, en ce qu'il renferme à l'état de mélange toute la silice contenue dans le kaolin employé. Le but de cette silice, dans la fabrication du papier, est de se mêler à la pâte et d'en augmenter le poids.

VI. FABRICATION DU SULFATE D'ALUMINE ÉPURÉ PAR LE CYANOFERRURE DE POTASSIUM.

On choisit naturellement de préférence un minerai aussi exempt de fer que possible ; on est alors conduit à prendre le kaolin. On commence par en faire du sulfate ordinaire, mais au lieu d'envoyer le liquide clair séparé de la silice dans une chaudière à concentrer, on le dirige dans des cuves cylindriques en bois de 7 à 800 litres, en l'additionnant d'eau de façon qu'il marque environ 20° B. C'est là que se fait la précipitation du fer à l'état de bleu de Prusse, au moyen du cyanoferrure de potassium, désigné dans le commerce sous le nom de prussiate jaune de potasse. On fait fondre préalablement le prussiate dans de l'eau chaude, et l'on verse de la solution dans la cuve jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité, ce que l'on reconnaît par des essais en petit sur une partie de liquide filtré. Si le liquide précipite encore par le cyanoferrure de potassium, c'est que tout le fer n'est pas précipité et qu'il faut encore ajouter du prussiate ; si, au contraire, le cyanoferrure ne donne plus rien, mais s'il se produit un précipité par le sulfate d'alumine ordinaire chargé de fer, c'est que l'on a ajouté un excès de prussiate ; et on le neutralise par quelques kilogrammes de sulfate ordinaire liquide. En résumé, la solution doit être considérée comme précipitée à point lorsqu'elle ne donne plus rien, ni par le prussiate, ni par le sulfate d'alumine chargé de fer.

La réaction qui se passe est la suivante :

$$2(Fe^2O^3,3SO^3) \quad + \quad 3(K^2FeCy^3) \quad = \quad 6(KO,SO^3) \quad + \quad Fe^7Cy^9$$

Sulfate de sesquioxyde de fer. Cyanoferrure de potassium. Sulfate de potasse. Bleu de Prusse.

La proportion de cyanoferrure à employer est évidemment variable suivant la teneur en fer du kaolin, mais celle-ci étant toujours à peu de chose près la même, l'ouvrier habitué arrive facilement à la proportion voulue sans beaucoup tâtonner.

Les liquides ainsi précipités sont abandonnés au repos pendant dix à quinze jours, le bleu de Prusse ne se massant que très lentement au fond des cuves. La partie claire est alors décantée au moyen d'un siphon, puis concentrée et coulée en plaquettes exactement comme nous l'avons vu dans la fabrication du sulfate ordinaire. Comme pour ce dernier, le degré de concentration est variable suivant le prix de vente du produit. Le sulfate ainsi fabriqué est d'un beau blanc, et satisfait parfaitement aux conditions de pureté exigées par l'industrie. On relave le bleu de Prusse avec de l'eau, puis on le laisse déposer ; et lorsqu'il est de nouveau précipité, on décante le liquide surnageant, qui pèse encore quelques degrés, et qui est utilisé pour une nouvelle opération. Le bleu est mis sur filtres, puis pressé dans du feutre sous une presse ordinaire, jusqu'à ce qu'il atteigne la consistance à laquelle il est livré au commerce. Ce bleu, qui n'est que de qualité assez inférieure, est employé pour colorer les papiers communs, tels que les papiers à emballages.

On peut aussi, en le traitant par le carbonate de soude, le transformer en cyanoferrure de sodium, qui sert à précipiter le fer, de nouvelles quantités de sulfate d'alumine.

VII. FABRICATION DU SULFATE D'ALUMINE ÉPURÉ PAR LE BIOXYDE DE PLOMB.

Ce procédé tout récent est dû à MM. les docteurs C. Fahlberg et C. Semper.

On opère sur du sulfate d'alumine ordinaire, obtenu soit par le kaolin, soit par la bauxite.

Préparation du bioxyde de plomb PbO^2.

Il peut être facilement obtenu par le traitement à froid de 100 parties de minium Pb^3O^4 par 75 parties d'acide nitrique à 36° B. Le produit obtenu doit avoir une couleur brune et non noire. Le bioxyde noir est une modification plus dense que le brun, et ne convient pas pour le travail suivant. Il se forme si l'on opère à une température trop élevée. L'acide nitrique libre, ainsi que le nitrate de plomb qui se produit dans la réaction, doivent être enlevés par des lavages à l'eau et la décantation. L'opération se fait dans des cuves en argile.

Une autre méthode qui se prête bien à la fabrication en grand, et qui est employée de préférence par les inventeurs, consiste à traiter du chlorite de plomb par une dissolution de chlorure de chaux. Pour obtenir d'abord le chlorite de plomb, on mélange dans un moulin 2 parties de litharge et 1 partie de sel marin, et on broie le tout en ajoutant un peu d'eau ordinaire ou d'eau salée, jusqu'à ce que la masse pâteuse soit devenue complètement blanche. Cette masse, qui est alors composée d'un chlorite de plomb alcalino-basique, est mise dans une cuve en fer avec une dissolution concentrée de chlorure de chaux; l'on fait bouillir le tout jusqu'à ce qu'il prenne une teinte brune; cette coloration une fois obtenue, on ajoute encore un léger excès de chlorure de chaux. On purifie ensuite la masse par une série de lavages et de décantations. Il est à remarquer que le bioxyde de plomb doit être employé humide et non sec ; aussi l'utilise-t-on à l'état pâteux où il se trouve après avoir été lavé.

Le bioxyde de plomb étant obtenu par l'un de ces procédés, on opère de la même façon que dans le traitement par le cyanoferrure de potassium. Dans la solution froide de sulfate d'alumine à purifier, on ajoute une quantité déterminée de bioxyde de plomb pâteux, et le fer se précipite à l'état de plombate de fer brun rougeâtre insoluble. Il suffit d'une demi-heure pour opérer la complète séparation du fer. La proportion de bioxyde à ajouter est évidemment proportionnelle à la teneur en fer de la dissolution, et se détermine exactement par une série de tâtonnements.

Il faut, pour 1 partie de sesquioxyde de fer Fe^2O^3, 20 parties de bioxyde de plomb PbO^2.

Il est nécessaire que la solution ferrugineuse soit basique ou neutre, car une partie du bioxyde de plomb serait attaquée par l'acide sulfurique libre. On peut séparer le liquide surnageant du précipité par décantation, après avoir abandonné le tout à un repos de quelques jours, ou de suite à l'aide d'une presse-filtre.

La solution épurée est concentrée et coulée comme de coutume. Le plombate de fer obtenu est recueilli et sert à régénérer le bioxyde de plomb. Pour cela, on le délaye dans une cuve en plomb avec de l'acide sulfurique ou de l'acide nitrique qui dissout le fer et laisse le bioxyde de plomb se précipiter. Après siphonnage de

la dissolution de sulfate de fer ou de nitrate de fer, les traces d'acide sont enlevées par des lavages à l'eau. Le bioxyde de plomb non transformé, qui pouvait se trouver mélangé au plombate de fer, se retrouve intact après cette opération. Le bioxyde régénéré peut servir indéfiniment à de nouvelles précipitations ; il suffit de remplacer ce qui est perdu par suite des lavages.

Les frais de ce procédé, qui est appliqué chez MM. Harrisson, Brothers and C°, de Philadelphie, sont de 6^fr^,25 pour 1000 kilogrammes de sulfate d'alumine contenant 0,5 pour 100 de fer.

VIII. FABRICATION DU SULFATE D'ALUMINE ÉPURÉ PAR L'ALUMINE HYDRATÉE PROVENANT DU TRAITEMENT DE LA CRYOLITHE.

Il existe au Groënland un minéral désigné sous le nom de cryolithe, ou de spath du Groënland, qui est un fluorure double d'aluminium et de sodium, répondant à la formule $Al^2Fl^3,3NaFl$, et dont la composition est la suivante :

Fluor	54,5
Aluminium	13,0
Sodium	32,5
	100,0

L'extraction de l'alumine de ce minerai se fait ordinairement par le procédé suivant, qui est employé à Copenhague et à Harbourg. Il consiste à traiter par voie sèche le cryolithe par le carbonate de chaux. On fait un mélange intime de 1 partie de cryolithe et de 6 parties de carbonate, en broyant le tout dans un moulin, et l'on chauffe ce mélange soit dans un four à réverbère, soit simplement sur une dalle de pierre chauffée par la flamme d'un foyer de charbon, qui passe successivement dessus et dessous. Il se produit alors de l'aluminate de soude, du fluorure de calcium, et un dégagement d'acide carbonique, d'après la réaction suivante :

$$Al^2Fl^3,3NaFl + 6(CaO,CO^2) = Al^2O^3,3NaO + 6CaFl + 6CO^2.$$

L'opération étant terminée, on obtient l'aluminate de soude par des lessives, puis on précipite l'alumine à l'état de gelée, en faisant passer dans la solution le courant d'acide carbonique provenant de la réaction précédente ; ou bien, on précipite l'alumine à l'état de masse compacte et terreuse par le bicarbonate de soude. Le liquide surnageant est du carbonate de soude, que l'on recueille et concentre pour le livrer au commerce. Le précipité est séché à une douce température, et constitue de l'alumine hydratée renfermant généralement 50 pour 100 d'alumine anhydre et 50 pour 100 d'eau.

Ce produit, qui est exempt de fer, est très propre à fabriquer du sulfate épuré ; il suffit de le dissoudre dans de l'acide sulfurique également privé de fer, ce qui se fait avec la plus grande facilité, dans une chaudière en plomb, chauffée par la vapeur à l'aide d'un serpentin. Cette alumine étant entièrement soluble, la concentration peut s'effectuer dans la même chaudière, et il ne reste plus qu'à couler

le sulfate en plaquettes sur un cristallisoir en plomb, lorsqu'on a atteint le degré voulu.

IX. FABRICATION DU SULFATE D'ALUMINE ÉPURÉ PAR L'ALUMINATE DE SOUDE OBTENU EN TRAITANT LA BAUXITE.

Nous avons vu précédemment, en exposant la fabrication du sulfate d'alumine ordinaire à l'aide de la bauxite, combien la composition de ce minerai est variable, et surtout combien la teneur en fer est différente suivant les divers échantillons. Lorsque la méthode dont nous allons parler fut indiquée par M. Morin, puis perfectionnée par MM. Lechatelier, Deville et Jacquemart, les filons du midi de la France fournissaient surtout un minerai très riche en fer. Le procédé actuel a donc été appliqué primitivement à de la bauxite renfermant de 12 à 20 pour 100 d'oxyde de fer. Aujourd'hui on emploiera de préférence évidemment la bauxite n'en contenant que 2 pour 100.

On peut obtenir l'aluminate de soude de deux manières distinctes : ou bien on fait bouillir dans une chaudière en fer le minerai pulvérisé, avec une solution de soude caustique, et l'on a l'aluminate que l'on décante et concentre à volonté; ou bien, ce qui est préférable, on forme un mélange intime de bauxite réduite en poudre et de sel de soude, en ajoutant un peu d'eau de façon à former une pâte; on fait sécher le tout, puis on le calcine dans un four à réverbère. La proportion de sel de soude à 90° à employer doit être à peu près moitié de celle de la bauxite moyenne. Il faut, pour obtenir un produit bien neutre, que la bauxite soit en excès. On reconnaît que l'attaque est terminée, lorsqu'un échantillon prélevé sur la masse ne fait plus effervescence avec l'acide chlorhydrique, ce qui indique que tout le carbonate de soude est décomposé. On peut alors procéder au lessivage, et l'on obtient une solution d'aluminate de soude, qui pour se bien conserver ne doit pas marquer plus de 10°B. Le fer se trouve ainsi séparé de l'alumine à l'état de sesquioxyde de fer. On précipite ensuite l'alumine, de l'aluminate de soude, exactement comme dans la méthode précédente, en faisant arriver dans la solution un courant d'acide carbonique, provenant soit du four à réverbère où s'effectue la calcination, soit d'un four à chaux.

L'alumine précipitée est traitée par de l'acide sulfurique bien pur, et donne un sulfate d'alumine parfaitement exempt de fer.

X. PROPRIÉTÉS. — FORMULES.

Le sulfate d'alumine anhydre, considéré théoriquement comme neutre, bien qu'ayant une réaction acide, a pour formule $Al^2O^3,3SO^3$.

Les proportions d'alumine et d'acide sulfurique qu'il renferme sont donc :

Al^2O^3	51,50	30,03
$3SO^3$	120 »	69,97
	171,50	100,00

Il cristallise avec 18 équivalents d'eau, en petites lames minces, flexibles, d'un éclat nacré; et lorsqu'on le chauffe, il fond d'abord dans son eau de cristallisation, se boursoufle, puis se décompose en donnant un résidu d'alumine. Cristallisé à basse température, il retient 27 équivalents d'eau. Il est très soluble dans l'eau et à peine dans l'alcool. Sa saveur est sucrée et astringente.

Le sulfate d'alumine fabriqué industriellement, est un corps blanc, opaque, d'autant plus blanc qu'il est plus pur. On le livre au commerce soit en plaquettes carrées de 20 à 25 centimètres de coté sur 5 à 6 centimètres d'épaisseur, soit en morceaux de forme quelconque de la grosseur du poing, soit en poudre. On le pulvérise facilement à l'aide d'un broyeur Carr. Il est plus ou moins sec suivant le degré de concentration auquel il a été coulé, degré qui est proportionnel au prix de vente. Le sulfate épuré, très concentré, et coulé en plaquettes, rappelle le marbre blanc. On ne peut pas dire que le sulfate d'alumine commercial soit un hydrate, plus ou moins étendu suivant sa concentration, du sulfate neutre et anhydre; car sa composition est des plus variables, son acidité est très différente, et il est rare de rencontrer deux échantillons identiques. Les analyses suivantes faites sur quelques types le montreront facilement :

Acide sulfurique. . . .	29.94	30.60	34.00	35.04	36.24	38.00	38.00	38.13	38.27
Alumine	7.43	12.50	13.00	13.67	13.91	15.10	15.30	15.57	18.74
Sesquioxyde de fer. . .	»	»	»	traces	»	»	»	1.15	»
Protoxyde de fer. . . .	5.26	»	»	»	»	«	»	»	»
Eau et autres substances.	57.35	56.90	53.00	51.29	49.60	46.90	46.70	45.79	42.95
	99.98	100.00	100.00	100.00	99.75	100.00	100.00	100.64	99.96

Comme on le voit, le dernier échantillon contient plus de 18 pour 100 d'alumine; la simple évaporation ne peut fournir un produit aussi riche en alumine, il faut pour cela avoir recours à la dessiccation dans une étuve.

Voici encore les analyses faites par Calvert de deux types d'alum cake fabriqués à l'usine Pochin, de Manchester :

Acide sulfurique.	31,53	41,93
Alumine.	13,58	17,60
Sesquioxyde de fer.	0,13	0,48
Silice.	21,93	19,47
Eau et autres substances.	33,04	20,52
	100,01	100,00

Applications.

Ainsi que nous l'avons dit en débutant, le sulfate d'alumine est employé comme mordant en teinture et en impression sur étoffes; c'est presque exclusivement du sulfate ordinaire, et même très acide, que l'on prend pour ces usages; on sait en effet que les acides, et en particulier l'acide sulfurique, sont les mordants par excellence, l'acidité du sulfate d'alumine ne peut donc en aucune façon être nuisible.

Dans quelques cas seulement, comme celui de la teinture à l'alizarine que nous avons cité, il est nécessaire d'employer du sulfate épuré, le fer ayant l'inconvénient de virer la nuance.

Le sulfate d'alumine sert à coller le papier, c'est son principal usage. Voici rapidement le rôle qu'il joue dans cette opération :

On prépare d'abord du résinate de soude en faisant dissoudre de la résine dans du carbonate de soude, et l'on verse une quantité convenable du produit gélatineux ainsi obtenu dans la pilée de papier à coller, puis on y ajoute peu à peu une solution de sulfate d'alumine. Il se produit alors une double décomposition, l'acide sulfurique du sulfate d'alumine s'empare de la soude, et il se forme du résinate d'alumine insoluble, qui, divisé dans toute la masse, a la propriété de coller le papier, c'est-à-dire de lui ôter sa porosité et de faire en sorte que l'encre reste à sa surface. On azure certains papiers avec de l'outremer; il faut dans ce cas un sulfate neutre, l'acide détruisant l'outremer.

On utilise encore le sulfate d'alumine dans la préparation des cuirs.

Il sert à la clarification des liquides; dans ces dernières années, les ingénieurs de la ville de Paris ont songé à l'utiliser pour clarifier les eaux d'égout avant de les envoyer à la Seine; les essais faits ont donné des résultats très satisfaisants; seul le prix de revient un peu élevé de ce traitement, n'a pas permis de l'adopter définitivement.

Enfin une des applications les plus récentes et les plus intéressantes du sulfate d'alumine, est son emploi dans la préparation du chlorhydrate d'alumine pour l'épaillage chimique. On sait que la laine est chargée de matières végétales, dont il est très difficile de la débarrasser, et qui se retrouvent dans les pièces tissées; or, lorsque ces pièces sont passées à la teinture, les matières végétales ne se teignent pas; il est donc nécessaire de les retirer du tissu où elles apparaissent comme des points blancs. Depuis longtemps cette opération était faite par des femmes, qui ont reçu le nom d'épinceteuses, parce qu'à l'aide de petites pinces elles retiraient une à une ces parties qui ne s'étaient point chargées de colorant. Ce travail était très long et par suite très coûteux.

Il y a dix ans environ, M. R. Joly, fabricant à Elbeuf, a imaginé de détruire ces matières par le chlorhydrate d'alumine. Voici comment on opère : le tissu à traiter est plongé dans un bain de chlorhydrate d'alumine à 5° B, puis on le fait passer pendant une demi-heure environ dans une étuve chauffée à 120°; sous l'action de cette température le chlorhydrate réagit sur les matières végétales et les carbonise sans altérer en aucune façon ni les nuances, ni la fibre animale. Il suffit de secouer le tissu, pour voir les parties carbonisées tomber en poussière.

Ce procédé, qui a reçu le nom d'épaillage chimique, a pris depuis son origine beaucoup d'extension; il est adopté depuis plusieurs années par les fabriques de draps d'Elbeuf, Sedan, Châteauroux, Romorantin, Mazamet, etc., ainsi que par de nombreuses fabriques à l'étranger; et tout récemment encore d'importants teinturiers des environs de Paris et de Roubaix ont commencé à l'appliquer.

Pour préparer le chlorhydrate d'alumine avec le sulfate d'alumine, il suffit de traiter ce dernier par le chlorure de calcium, que l'on trouve facilement et à bon marché; il se produit du chlorhydrate d'alumine soluble que l'on sépare facilement du précipité de sulfate de chaux, soit par filtration simple, soit à l'aide d'une

presse-filtre. Le chlorhydrate d'alumine, que l'on livre à l'industrie marque le plus souvent 20° B.

La France consomme annuellement de 4 à 5 millions de kilogrammes de sulfate d'alumine.

ALUN

On donne d'une façon générale, dans le commerce, le nom d'alun à un sel composé de sulfate d'alumine, de sulfate de potasse ou d'ammoniaque et d'eau de cristallisation. Si le sulfate alcalin est le sulfate de potasse, l'alun prend le nom d'alun de potasse; au contraire, si c'est le sulfate d'ammoniaque, l'alun s'appelle alun d'ammoniaque.

Historique. — Les Grecs, les Romains, les Égyptiens avaient remarqué, en certaines contrées de leurs pays, des efflorescences se produisant à la surface du sol, et avaient su leur donner une application pratique dans la médecine et dans diverses branches de leur industrie, comme la teinture et la tannerie.

Ils avaient donné à ces produits naturels, les noms de *alumen* et στυπτηρία, d'où sont venus dans la suite les mots « alun » et « styptique, » ce dernier caractérisant la saveur astringente des produits alunés. Ces efflorescences n'étaient pas formées d'alun véritable comme nous l'entendons aujourd'hui, mais elles étaient des mélanges de sulfate de fer et de sulfate d'alumine, provenant de la décomposition des pyrites de fer FeS^2 par l'action de l'air, et au contact de terrains argileux, en sulfate de fer et en sulfate d'alumine acide. Ce n'est qu'à la fin du huitième siècle que fut découvert pour la première fois, à Roccha en Mésopotamie, un produit ayant la composition de l'alun véritable, auquel on donna les noms de *alumen glaciale* et de *alumen de rocca*, d'où les expressions de « alun de glace » et « alun de roche ».

La formation de l'alun naturel s'explique facilement, si en présence des pyrites de fer se trouvent des roches feldspathiques ; en effet le sulfate de fer et le sulfate d'alumine acide étant produits comme nous venons de le dire, ce dernier réagit sur la potasse du feldspath, et donne du sulfate de potasse qui s'unit au sulfate d'alumine, et produit de l'alun.

La préparation industrielle de l'alun, la plus ancienne, est celle qui consiste à traiter l'alunite ou pierre d'alun, c'est-à-dire à prendre l'alun tout formé dans la nature et à le mettre sous une forme commerciale. La première fabrique importante d'alun est celle qui fut créée au quinzième siècle, et qui existe encore près de Civita-Vecchia pour exploiter les mines d'alunite de la Tolfa.

Au dix-septième siècle, on commença à fabriquer l'alun au moyen de la terre d'alun dans la Hesse, la Thuringe et la Saxe ; cette même fabrication ne fut introduite en Angleterre qu'au dix-huitième siècle.

Vint ensuite la préparation de l'alun au moyen des schistes alumineux, en Allemagne, en Angleterre et en France dans la Picardie. C'est ce mode de fabrication qui fournit actuellement au commerce les plus grandes quantités d'alun. On fabrique aussi maintenant ce produit par l'union directe du sulfate de potasse et du sulfate d'alumine obtenu par l'un des procédés que nous avons indiqués précédemment.

Enfin la découverte récente des mines d'alunite de Madriat dans le Puy-de-Dôme, permet à MM. Pommier et C[ie] qui les exploitent d'obtenir des quantités importantes d'alun.

En dehors des mines d'alunite de la Tolfa et de Madriat, il en existe encore à Montione dans le duché de Piombino, à Zabrze dans la haute Silésie, et au mont Dore en France; mais ces dernières, de moindre importance, ne sont pas exploitées.

Nous allons passer en revue successivement les différents modes de préparation de l'alun.

I. FABRICATION DE L'ALUN AVEC L'ALUNITE DE LA TOLFA.

Il existe, ainsi que nous venons de le dire, en Italie, à la Tolfa près de Civita-Vecchia, d'importantes mines d'alunite, qui, exploitées depuis le quinzième siècle, le sont encore actuellement. L'alunite s'y rencontre sous forme de gisements circonscrits au milieu des schistes argileux rougeâtres de l'époque jurassique.

On explique sa formation par l'action du gaz sulfhydrique, qui se dégage des profondeurs de la terre, sur ces schistes argileux. L'acide sulfhydrique, on le sait, donne en présence de l'oxygène humide, du soufre ou de l'acide sulfurique suivant les circonstances; cet acide sulfurique réagit sur les diverses roches qu'il rencontre et transforme en particulier les schistes argileux en alunite.

Voici d'après Cordier, l'analyse de l'alunite de la Tolfa :

Acide sulfurique.	35,495
Alumine	39,654
Potasse.	10,021
Eau.	14,830
	100,000

Mais ce que l'on rencontre en majeure partie, dans l'exploitation des mines, c'est de l'alunite mélangée à de la silice et à des composés siliceux ; on a donné à ce minéral le nom de roche d'alun.

Voici les analyses de trois types de roche d'alun de la Tolfa :

Acide sulfurique.	25,00	16,50	27,63
Alumine	43,92	19,00	26,29
Potasse.	3,08	4,00	7,17
Eau.	4,00	3,00	12,04
Silice.	24,00	56,50	0,00
Silicate.	0,00	0,00	23,59
Reste.	0,00	0,00	3,28
	100,00	99,00	100,00

L'on voit que les proportions d'acide sulfurique, d'alumine et de potasse, sont très variables suivant les échantillons ; il en résulterait forcément dans les rendements une grande irrégularité, si l'on ne remédiait à cet inconvénient en faisant des mélanges considérables de minerais de façon à obtenir une moyenne à peu près constante.

A la Tolfa, l'alunite est traitée de la manière suivante. On la casse en morceaux de la grosseur moyenne d'un pavé, et on l'introduit dans un four à chaux ainsi constitué : au-dessus de la sole ordinaire communiquant avec le foyer, se trouve à 1/5 environ de la hauteur totale du four, une seconde sole en forme de voûte, et percée de trous, sur laquelle on place l'alunite en tas ; la flamme passant dans la chambre formée entre les deux soles, pénètre par les trous dans le compartiment supérieur, échauffe la masse de l'alunite et la calcine. On arrête l'opération, lorsqu'on aperçoit à la partie supérieure du four des vapeurs blanches, qui ne sont autres qu'un dégagement d'acide sulfureux, indiquant que l'acide sulfurique de l'alunite commence à se décomposer.

L'opération dure environ 3 heures. Au bout de ce temps on défourne le minerai, et on le met en tas que l'on abandonne pendant trois ou quatre mois à l'efflorescence, en ayant soin de l'humecter de temps en temps avec de l'eau. Il devient à la longue de plus en plus friable, et finit, en se mélangeant à l'eau, par former une pâte. On prend alors cette pâte que l'on lessive dans des chaudières en plomb, semblables à celles employées dans la fabrication du sulfate d'alumine. Lorsque toute la matière soluble est dissoute, on laisse la masse au repos pendant quelques jours, pour permettre à la silice de se déposer ; après quoi, on décante la liqueur claire, on la concentre encore dans des chaudières en plomb, puis on la soutire dans de grands réservoirs en maçonnerie où on l'abandonne à la cristallisation.

Au bout de huit à dix jours, on décante les eaux-mères et on trouve sur les parois et au fond des réservoirs de l'alun cubique cristallisé, et légèrement teinté en rose, ce qui caractérise l'alun de Rome.

Depuis quelques années, la Compagnie de l'alun romain, a créé à Rouen une usine, où elle reçoit l'alunite pulvérisée et calcinée et la traite ensuite par un procédé analogue à celui que nous venons d'exposer.

II. FABRICATION DE L'ALUN AVEC LA TERRE D'ALUN ET AVEC LES SCHISTES ALUMINEUX.

La terre d'alun est un minerai d'une couleur noire plus ou moins foncée, tantôt friable, tantôt compacte, ordinairement mélangé de sable et de paillettes de mica, ou d'argile bitumineuse.

Exposée à l'air, elle s'effleurit en dégageant parfois assez de chaleur pour s'enflammer d'elle-même.

Elle se rencontre le plus souvent dans la formation du lignite, et constitue des couches d'une grande puissance, superposées à celles du lignite, ou intercalées entre elles. On la trouve dans l'Allemagne du Nord dans le voisinage de l'Oder, sur les bords du Rhin, et en France sur les bords du Rhône. Elle renferme du soufre soit à l'état libre, soit sous forme de pyrite de fer. Voici d'ailleurs la composition d'un échantillon de terre d'alun venant de Saxe :

Silice	33,34
Acide sulfurique	0,27
Alumine	18,73
Chaux	1,16
Magnésie	1,08
Soude	0,19
Potasse	1,78
Protoxyde de fer	2,53
Bisulfure de fer	2,75
Soufre	2,65
Matières organiques et eau	34,63
	99,11

La terre d'alun est exploitée pour la fabrication de l'alun, dans les différents points de l'Allemagne où on la rencontre.

Les schistes alumineux constituent un minerai argileux d'un coloration foncée allant du noir brun au noir bleu, et d'une dureté plus ou moins grande, selon sa teneur plus ou moins élevée en silice.

Ils se rencontrent dans la formation carbonifère, et sont susceptibles de brûler d'eux-mêmes comme la terre d'alun, en raison de leur grande richesse en charbon. Leurs principaux gisements sont à Whitby en Angleterre, à Hurlet et Campsie en Écosse, et dans la Picardie en France. Il en existe également en Allemagne, en Saxe, en Bohême et en Belgique.

L'analyse faite de différents types de schistes alumineux a donné les résultats suivants :

	Whitby.	Hurlet.	Campsie.
Sulfure de fer	8,50	11,13	40,52
Alumine	18,50	26,96	11,35
Silice	51,16	48,28	15,40
Protoxyde de fer	6,11	3,72	0,00
Chaux	2,15	2,38	1,40
Magnésie	0,90	traces	0,50
Acide sulfurique	2,50	—	0,00
Potasse	Traces	0,24	0,90
Charbon	8,29	5,98	0,00
Substances organiques. Eau. Pertes	2,09	5,71	29,93
	100,00	100,40	100,00

Picardie.

	I	II	III	IV	V	VI
Sulfure de fer.	8.490	12.200	18.135	31.400	10.780	16.405
Alumine.	4.000	2.600	3.000	2.800	1.150	1.550
Gangue terreuse. . . .	58.750	7.250	58.000	20.000	22.750	21.000
Protoxyde de fer. . . .	2.550	3.650	1.450	2.225	1.455	1.455
Chaux.	800	850	600	1.100	850	800
Acide sulfurique. . . .	3.255	5.915	1.370	2.150	3.350	3.150
Charbon. . . . . } Substances organiques. }	18.655	64.535	13.445	37.325	56.065	52.140
Eau.	3.500	3.000	4.000	3.000	3.600	3.500
	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000

C'est à Whitby, Hurlet et Campsie que se fabriquent en grande partie, les quantités considérables d'alun que la Grande-Bretagne fournit à la consommation. L'Allemagne exploite également les schistes alumineux qu'elle possède. Quant à la Picardie, elle produit annuellement de 4 à 5 millions de kilogrammes d'alun.

Le traitement de la terre d'alun et des schistes alumineux étant à peu près le même dans les différents pays, nous exposerons simplement la fabrication de l'alun avec les schistes alumineux, telle qu'elle se fait en Picardie.

Le minerai que l'on désigne en Picardie sous le nom de terre noire ou cendre noire, étant une fois extrait, on le concasse et on en forme d'immenses tas que l'on recouvre d'un toit, ou que l'on laisse simplement exposés à l'air.

On a soin de ménager sous la masse, de petites ouvertures qui, par l'addition d'un peu de combustible, permettent d'activer, si elle est trop lente, la combustion qui d'ordinaire se produit spontanément; au contraire lorsqu'elle est trop active, on la modère en apportant de nouvelles quantités de schistes, et l'on éteint même le feu résultant de l'oxydation si cela est nécessaire.

La décomposition des schistes alumineux au contact de l'air, s'explique de la façon suivante : le sulfure de fer, ou pyrite de fer FeS^2, en présence de l'air humide, s'oxyde et se transforme en sulfate de fer, en donnant de l'acide sulfurique, d'après l'équation :

$$FeS^2 + 7O + HO = FeO,SO^3 + SO^3,HO.$$

L'acide sulfurique libre, rencontrant alors le silicate d'alumine des schistes, déplace la silice et produit du sulfate d'alumine, ce qu'on exprime par la formule :

$$Al^2O^3,SiO^2 + 3(SO^3,HO) = Al^2O^3,3SO^3 + SiO^2 + 3HO.$$

Cette décompositon ne se produit que lentement, et ce n'est qu'au bout d'un an environ que l'on peut considérer l'oxydation comme complète. On peut d'ailleurs se rendre compte de temps en temps du degré qu'elle a atteint, en épuisant par l'eau une petite quantité de la masse, et en essayant la dissolution. Lorsque la combustion est terminée, le volume des tas de schistes a diminué d'environ moitié. On procède alors à la lixiviation, c'est-à-dire que l'on soumet le minerai décomposé au lessivage méthodique. On opère au moyen d'une série de cuves en bois, super-

posées et pouvant communiquer entre elles par une ouverture ménagée à leur partie inférieure, et fermée soit par un bouchon, soit par un robinet. On emplit ces cuves aux trois quarts de minerai, puis on achève de remplir avec de l'eau. Si alors on retire le bouchon qui ferme l'ouverture de chaque cuve, la lessive s'écoule dans celle qui est immédiatement inférieure, et ainsi de suite, en se chargeant de plus en plus de la partie soluble de la masse. On finit par recueillir, au sortir de la dernière cuve, des liqueurs marquant 20° B. Celles qui n'atteindraient pas ce degré sont repassées sur de nouvelles quantités de minerai. D'après les réactions que nous avons indiquées précédemment, il résulte que ces lessives contiennent en dissolution du sulfate d'alumine et du sulfate de fer; il importe d'en opérer la séparation. Pour cela, les liquides sont amenés dans des chaudières en plomb et concentrés à environ 40° B; puis on les verse dans de grands bassins en maçonnerie où le sulfate de fer se cristallise. Il est recueilli et livré au commerce. Les eaux mères, qui ne contiennent pour ainsi dire plus que du sulfate d'alumine, sont décantées, puis additionnées de sulfate de potasse ou de sulfate d'ammoniaque, suivant que l'on veut obtenir de l'alun de potasse ou de l'alun ammoniacal. Cette opération porte le nom de brevetage. On peut employer aussi du chlorure de potassium au lieu de sulfate de potasse.

La masse est abandonnée de nouveau dans des bassins, où l'alun se cristallise. Cet alun de première cristallisation est toujours sale et impur; aussi le fait-on dissoudre de nouveau dans de l'eau chaude, pour le laisser cristalliser une seconde fois. Les impuretés restent alors dans les eaux mères.

Les résidus du lessivage méthodique ne sont pas jetés; mais ils sont remis en tas et subissent au contact de l'air une nouvelle combustion, qui fournit encore des quantités intéressantes de sulfate d'alumine et de sulfate de fer.

100 kilogrammes de terre noire de Picardie fournissent en moyenne 125 kilogrammes d'alun.

Dans certaines aluneries, pour obtenir une combustion des schistes alumineux plus rapide que celle qui se produit naturellement, et qui dure environ un an, on les mélange avec de la houille, lorsqu'ils ne sont pas assez bitumineux pour s'enflammer d'eux-mêmes, puis on en forme d'immenses tas auxquels on met le feu. Il faut avoir soin toutefois de ne pas laisser se produire une température trop élevée, qui décomposerait les sulfates d'alumine et de fer.

III. FABRICATION DE L'ALUN AVEC L'ALUNITE DE MADRIAT A GENNEVILLIERS.

La concession des mines de Madriat dans le Puy-de-Dôme, qui fut accordée par l'État à M. Peceadeau, ingénieur civil, en 1875, appartient à MM. Pommier et C[ie] depuis 1879. Son étendue est d'environ 15 kilomètres carrés; elle est située dans l'arrondissement d'Issoire, au sud-est du massif des montagnes du mont Dore; elle comprend plusieurs villages, entre autres celui de Madriat qui en occupe à peu près le centre. L'alunite s'y rencontre dans des argiles d'un rouge sang de bœuf, appartenant aux assises inférieures du terrain tertiaire. Elle ne présente pas une couche continue, mais elle forme au milieu de l'argile rouge des boules bien définies, bien distinctes les unes des autres, ou plutôt des espèces d'ellipsoïdes irréguliers, dont

le grand axe est vertical et atteint jusqu'à 2 ou 3 mètres, tandis que le diamètre horizontal ne dépasse guère 1 mètre. Quelquefois, il n'existe entre deux boules voisines qu'un simple filet mince d'argile. (Voir la figure ci-contre qui représente une paroi de galerie.)

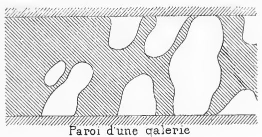


Fig. 1.

Ces boules se trouvent à un niveau à peu près constant dans une assise de 4 à 5 mètres de hauteur; elles forment en moyenne environ la moitié du volume total. L'exploitation se fait au moyen de galeries de 2 mètres de haut sur 80 centimètres de large, pratiquées dans l'assise.

Les caractères extérieurs de l'alunite varient beaucoup : tantôt elle est blanche avec une consistance qui va de celle de la farine à celle de la craie, tantôt elle est jaunâtre ou rougeâtre, et alors elle a une certaine dureté. Assez souvent une boule est jaunâtre ou rougeâtre à la partie centrale, et blanche vers la surface.

Ces diversités d'aspect sont en rapport avec les différences que présente la composition, les alunites les plus rouges et les plus dures étant les moins riches en potasse. Il est difficile de donner une explication satisfaisante de l'origine de ces gisements d'alunite, mais il semble probable que la formation de cette substance a été contemporaine du dépôt de l'argile.

Nous donnons ci-après les analyses de quatre types principaux d'alunite, I, II, III, IV, ainsi que de l'argile rouge qui l'entoure, V. Le n° I est blanc, le n° II rosé, le n° III plus rouge, le n° IV rouge foncé, et enfin, le n° V rouge sang de bœuf.

	I	II	III	IV	V
Potasse.	10.6	6.5	7.5	4.0	1.1
Alumine et oxyde de fer.	36.5	38.1	38.3	39.8	39.5
Chaux.	1.9	2.4	2.1	2.6	2.1
Silice.	2.5	13.4	11.0	17.5	45.8
Acide sulfurique. . . .	34.7	23.9	25.2	19.7	1.7
Eau.	14.5	14.6	14.6	16.1	9.3
	100.3	98.7	98.7	99.5	99.5

Voici comment, à Gennevilliers, MM. Pommier et Cie traitent l'alunite pour la fabrication de l'alun et en même temps du sulfate d'alumine.

L'alunite est d'abord pulvérisée aussi finement que possible, comme le kaolin, au moyen d'un moulin armé de lourdes meules en fonte, et d'un ramasseur déversant constamment le minerai moulu sur un tamis fin qui est secoué mécaniquement.

Elle est ensuite soumise à la calcination dans un four à réverbère à voûte assez surbaissée ; il convient de ne pas dépasser la température du rouge sombre, autrement une partie de l'acide sulfurique de l'alunite serait décomposée. Au bout de deux heures environ, on peut défourner le minerai ; on le reçoit dans une caisse en fer, puis on le verse immédiatement dans une marmite hémisphérique en fonte de $1^m,50$ environ de diamètre, identique à celle dont nous avons parlé dans la fabrication de l'alum cake.

Cette marmite est solidement enterrée dans le sol, dont elle n'émerge que d'environ 30 centimètres. Sur l'alunite sortant ainsi du four, on fait arriver de l'acide sulfurique à 53° B, chauffé préalablement dans une petite chaudière en plomb : 525 kilogrammes d'acide pour 400 kilogrammes d'alunite avant calcination ; il se produit une attaque violente, qui ne dure que quelques minutes, pendant lesquelles on remue énergiquement la masse avec de grands ringards en fer, pour que la réaction ait bien lieu en tous les points.

Lorsque celle-ci est terminée, le tout durcit rapidement ; on le divise alors à l'aide de longs outils en fer à extrémité coupante, en morceaux maniables que l'on charge sur des wagonnets en tôle percée à jour ; ces wagonnets ainsi chargés sont introduits sur des rails dans un four chauffé par de la houille, ou mieux par du coke à une température peu élevée. Ce four n'est autre qu'une chambre basse en briques, construite sur le sol même, et pouvant être close par une porte en fonte. Le foyer est placé à l'extrémité opposée à l'entrée. Cette opération a pour résultat, en exposant la masse durant plusieurs heures à une chaleur modérée, de continuer l'attaque, qui n'a pu être complète, pendant les quelques minutes qu'a duré la réaction violente. Au sortir de ce four, les pierres de produit brut, sont mises en tas sur des aires planes recouvertes par des hangars et y sont abandonnées quelques semaines. On constate que pendant ce temps la réaction se continue encore et se perfectionne ; les pierres les plus dures finissent en effet par se désagréger et se convertir en une véritable poussière. On procède alors à la lessive, qui se fait dans une chaudière cylindrique en plomb, chauffée par un barbotteur. Lorsque l'eau s'est chargée de toute la partie soluble, on abandonne la masse au repos pendant quarante-huit heures environ ; la matière insoluble, qui est formée en grande partie de silice, se dépose ; et le liquide clair n'est autre qu'un mélange d'alun et de sulfate d'alumine. Il pèse de 20° à 25° B ; on l'évapore jusqu'à 30 degrés dans une chaudière à concentrer, puis on le verse dans un bassin rectangulaire en plomb, d'une capacité de 20 000 litres ; par le refroidissement l'alun cristallise, et se dépose sur les parois et dans le fond du bassin. Au bout de huit à dix jours, on peut siphonner les eaux mères, qui ne sont autres que du sulfate d'alumine, on les concentre au degré voulu, soit 50° environ, puis on les coule sur un cristallisoir, comme de coutume.

Quant à l'alun, celui qui s'est déposé sur les parois est composé de petits cristaux octaédriques propres, se séparant facilement les uns des autres ; il constitue ce qu'on appelle dans le commerce l'alun grenaille, et peut être livré tel que, après avoir été égoutté. Celui, au contraire, qui s'est déposé à la partie inférieure,

et c'est la majeure partie, est cristallisé en une poussière fine, qui, mouillée par les eaux mères, constitue une pâte humide et sale, massée sur le fond et absolument invendable.

On fait donc dissoudre cette masse dans de l'eau chaude, puis on coule la solution dans des blocs à cristallisation. Ces blocs, qui ont une capacité d'environ 2000 litres, affectent une forme tronc-conique et sont d'une grande commodité; ils sont formés par trois larges douves en bois, plus étroites en haut qu'en bas, et doublées de plomb intérieurement; les douves sont assemblées au moyen de trois cercles en fer; chaque cercle est en deux morceaux que l'on rapproche à volonté l'un de l'autre à l'aide de vis et d'écrous. On place entre les douves des lamelles en caoutchouc, afin de rendre la fermeture hermétique. Chaque bloc, ainsi composé, est placé sur un massif en ciment, et l'on établit une jonction complète entre la partie inférieure du bloc et le massif, également par du ciment. Au bout de dix jours environ, la cristallisation est terminée, on sépare les douves du bloc, et on se trouve en présence d'un tronc de cône en alun, dont les parois ont de 20 à 25 centimètres d'épaisseur. On permet aux eaux mères restées intérieurement de s'échapper, en pratiquant un ou plusieurs trous à la base du bloc d'alun que l'on laisse égoutter pendant encore quelques jours. Il suffit alors de concasser l'alun en morceaux susceptibles d'être emballés; on a ainsi un alun ayant subi deux cristallisations; c'est l'alun ordinaire du commerce.

Pour obtenir de l'alun épuré, exempt de fer, il suffit de soumettre l'alun ordinaire à une troisième cristallisation. On fabrique même de l'alun cristallisé quatre fois, mais son emploi est très restreint; c'est un véritable produit de laboratoire; on le désigne sous le nom d'alun de triple raffinage.

Pour reconnaître si l'alun est bien exempt de fer, il suffit de traiter sa dissolution par le cyanoferrure de potassium; s'il est pur, il ne doit pas se former de précipité bleu.

100 kilogrammes d'alunite conforme à l'échantillon n° I, donnent environ 100 kilogrammes d'alun et 200 kilogrammes de sulfate d'alumine ordinaire.

IV. FABRICATION DE L'ALUN PAR LE SULFATE D'ALUMINE.

On peut enfin fabriquer de l'alun industriellement, par l'union directe du sulfate d'alumine obtenu soit en traitant le kaolin, soit en traitant la bauxite, et du sulfate de potasse ou du sulfate d'ammoniaque.

La méthode à suivre en ce cas est toute naturelle, et ressort de celles déjà exposées.

V. PROPRIÉTÉS. — FORMULES.

Nous ne nous sommes occupés que de l'alun potassique et de l'alun ammoniacal, qui sont pour ainsi dire, les seuls intéressants pour l'industrie.

Le mot « alun » a cependant une application beaucoup plus générale; en effet, si on considère les deux séries de bases salifiables, qui correspondent aux formules

MO et M^2O^3, on sait qu'elles peuvent, en se combinant à l'acide sulfurique, former deux classes de sulfates neutres, répondant aux formules :

	MO,SO^3	$M^2O^3,3SO^3$
Exemples :	KO,SO^3.	$Al^2O^3,3SO^3$
	NaO,SO^3	$Cr^2O^3,3SO^3$
	AzH^3O,SO^3.	$Fe^2O^3,3SO^3$.

Or, on appelle aluns les sulfates doubles résultant de la combinaison d'un sulfate de la première classe avec un sulfate de la seconde classe.

L'alun potassique et l'alun ammoniacal ne sont donc que des aluns particuliers.

L'alun potassique, ou plutôt l'alun de potasse et d'alumine, a pour formule :

$$KO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3 + 24HO.$$

D'où sa composition :

KO.	47.14	9.93
Al^2O^3.	51.50	10.85
$4SO^3$.	160 »	33.71
24HO.	216 »	45.51
	474.64	100.00

C'est un sel blanc à saveur astringente et à réaction acide. Sa densité est 1.71. Sa solubilité varie avec la température :

100 parties	d'eau à	0°	dissolvent	3.29	parties d'alun.
»	»	10°	»	9.52	»
»	»	30°	»	22.00	»
»	»	60°	»	31.00	»
»	»	70°	»	90.00	»
»	»	100°	»	357.00	»

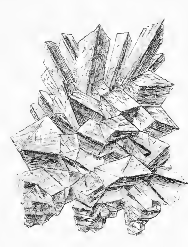
(M. Poggiale.)

Il est susceptible de cristalliser en octaèdres et en cubes ; il a dans les deux cas la même composition, et retient comme tous les aluns 24 équivalents d'eau de cristallisation.

C'est le plus souvent sous la forme octaédrique qu'on rencontre l'alun dans le commerce. Une dissolution concentrée d'alun dans l'eau bouillante laisse toujours déposer des cristaux octaédriques ; si au contraire la température ne dépasse pas 50°, et si à la solution on ajoute du carbonate de potasse, jusqu'à ce que le précipité d'alumine qui se produit cesse de se dissoudre, la liqueur filtrée, abandonnée à la cristallisation à une douce chaleur, laisse déposer de l'alun cubique exempt de fer.

Souvent les deux formes se combinent, et les faces du cube remplacent les angles solides de l'octaèdre.

L'alun fond à 92°; si on le refroidit alors, il reste transparent. A 100° il perd 10 équivalents d'eau ; à 120° il perd 9 nouveaux équivalents d'eau, et peut supporter la température de 160° sans se déshydrater davantage (M. Hertwig). A 180° il perd encore 4 équivalents d'eau; enfin, à 200° il abandonne un 1/2 équivalent d'eau, et n'en renferme plus par conséquent qu'un 1/2 équivalent. L'alun, en perdant ainsi son eau de cristallisation, se boursoufle, devient opaque, et constitue l'alun calciné, employé en médecine comme caustique.



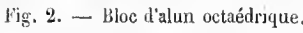


Fig. 2. — Bloc d'alun octaédrique.

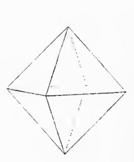


Fig. 3.

En chauffant à une température plus élevée, l'alun se décompose en donnant un mélange d'alumine et de sulfate de potasse; enfin, à une chaleur très intense, le sulfate de potasse finit lui-même par se décomposer, et l'on n'a plus qu'un mélange de potasse et d'alumine.

L'alun ammoniacal, ou alun d'ammoniaque et d'alumine, a pour formule :

$$AzH^3O,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3 + 24HO.$$

Sa composition est donc la suivante :

AzH^3	17 »	5.75
Al^2O^3	51 50	11.36
$4SO^3$	160 »	35.28
25HO	225 »	49.61
	453.50	100.00

Ses propriétés sont absolument les mêmes que celles de l'alun de potasse. Il cristallise comme celui-ci en octaèdres, et est isomorphe avec lui. Tous les aluns offrent d'ailleurs un type parfait d'isomorphisme, c'est-à-dire qu'ayant la même

composition chimique et présentant la même forme cristalline, ils sont susceptibles de se substituer l'un à l'autre en toutes proportions dans un même cristal. On dit parfois que l'alun ammoniacal cristallise seul par exception avec 25 équivalents d'eau; cela semble vrai, si on représente la composition du sulfate d'ammoniaque par AzH^3,SO^3, mais comme la véritable formule de ce sel est AzH^3,HO,SO^3 ou AzH^4O,SO^3, il s'en suit que l'alun ammoniacal rentre bien dans la loi commune, et ne retient que 24 équivalents d'eau de cristallisation.

Lorsqu'on le calcine au rouge, il laisse un résidu d'alumine parfaitement pure.

L'alun de soude a pour formule :

$$NaO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3 + 24HO.$$

Nous le citons, en raison des nombreux essais qui ont été faits pour le préparer industriellement, mais qui ont été tous abandonnés, à cause de la difficulté qu'on rencontre à le faire cristalliser.

Applications.

Dans presque toutes ses applications, l'alun n'agit que par le sulfate d'alumine qu'il renferme; le sulfate de potasse et le sulfate d'ammoniaque ne sont là que pour permettre de présenter le sulfate d'alumine sous la forme cristallisée, qui, en général, est toujours recherchée par l'industrie, en raison de la garantie de pureté qu'elle donne. Aussi, ses usages sont-ils à peu près les mêmes que ceux du sulfate d'alumine.

Il est employé pour le collage du papier, dans la préparation des peaux, dans la clarification des liquides, et sert de mordant en teinture.

Dans la plupart des cas, il peut, comme nous l'avons dit en traitant du sulfate d'alumine, être remplacé économiquement par ce dernier, mais la routine le fait encore préparer dans de nombreuses usines. Ainsi, la consommation de l'alun est actuellement, en France, de dix millions de kilogrammes environ par an. Cet alun est presque exclusivement de l'alun de potasse, dont le prix de revient est notablement inférieur à celui de l'alun ammoniacal, le sulfate de potasse coûtant maintenant moins cher que le sulfate d'ammoniaque. Sur ces dix millions de kilogrammes, il n'y a guère que 500 000 kilogrammes d'alun ammoniacal, et cette quantité tend encore à diminuer chaque année.

CHLORATES

Par M. **PÉCHINEY.**

I

CHLORATE DE POTASSE

Historique. — Le chlorate de potasse, peut-être déjà connu de l'alchimiste Geber, a été certainement entrevu par Higgins. Il parle, en effet, dans son *Traité sur l'acide acéteux* (1786), d'une sorte de nitre qui se forme dans la réaction du chlore sur les alcalis. Mais il y avait loin de cette indication vague aux savantes recherches de Berthollet, à qui appartient incontestablement la découverte du sel qui nous occupe. En 1788, il en décrit avec le plus grand soin la préparation, les propriétés, sans en fixer pourtant la composition. De l'ensemble des propriétés du chlorate de potasse et des expériences qu'il rapporte, il conclut seulement que « l'acide qui forme ce sel oxygéné est différent de l'acide muriatique oxygéné (chlore) et par sa composition et par des propriétés éloignées » ; aussi le nomme-t-il *acide muriatique suroxygéné.* Plus loin, il ajoute : « Je n'ai pu le dégager complètement de sa base sans le décomposer en partie, de sorte que je ne l'ai pas encore observé dans son état de permanence. » Plus tard, dans son mémoire sur les hyperoxymuriates, publié dans les Transactions philosophiques de 1802, Chenevix appuyait l'opinion émise par Berthollet; mais, pas plus que ce dernier, il n'avait réussi à isoler l'acide chlorique. Gay-Lussac, enfin, parvenait à le préparer et à en fixer la composition; il venait de découvrir l'acide iodique ; reprenant l'hypothèse émise par lui et Thenard en 1809, où ils considéraient l'acide muriatique oxygéné comme un corps simple, Gay-Lussac supposait et ne tardait pas à démontrer que ce corps simple agit sur les alcalis, en présence de l'eau, de la même manière que l'iode, et que les muriates oxygénés sont des composés analogues aux iodates. Dès cette époque, Gay-Lussac fixait définitivement la composition et les appellations d'acide chlorique et de chlorates.

On préparait alors exclusivement le chlorate de potasse en faisant agir le chlore sur la potasse caustique. Graham[1] rendit cette préparation moins coûteuse, en rem-

1. *Annalen der Chem. u. Ph.*, t. XLI, p. 306.

plaçant la potasse caustique par un mélange à équivalents égaux de carbonate de potasse et de chaux. C'est Liebig[1] qui, en 1831, fit connaître la méthode adoptée encore aujourd'hui dans l'industrie ; elle repose sur la précipitation par le chlorure de potassium du mélange de chlorate de chaux et de chlorure de calcium provenant de la décomposition de l'hypochlorite de chaux. Le procédé, en passant du laboratoire dans l'usine, n'a subi d'autres transformations que celles qui résultent de la mise à profit de données plus nombreuses de l'expérience et du perfectionnement général des moyens d'exécution.

Propriétés. — Le chlorate de potasse est un sel cristallisé, anhydre et inaltérable à l'air. Il se présente le plus souvent sous forme de lamelles ou paillettes transparentes ou nacrées. Par refroidissement très lent de ses dissolutions concentrées, il cristallise pourtant en prismes oblongs ou en aiguilles ; le même phénomène se produit, dans le cours de sa fabrication pendant la cristallisation des solutions de chlorate de chaux, additionnées de chlorure de potassium. Ce fait a déjà été observé par Liebig.

A l'état de pureté, ce sel renferme :

K.	39,15	ou en centièmes :	31,92
Cl.	35,46	—	28,92
O^6.	48,	—	39,16
	122,59		100,00

La densité du chlorate de potasse à l'état solide est 2,326, comparée à l'eau à 3,9°.

C'est de tous les sels de potasse celui qu'il est le plus facile d'obtenir à l'état de pureté absolue. M. Stas a eu recours au chlorate de potasse pour préparer le chlorure de potassium dont il s'est servi dans ses déterminations de poids atomiques.

Très peu soluble dans l'eau froide, le chlorate de potasse est, à l'exception du chlorate de bioxyde de mercure, le moins soluble de tous les chlorates ; la plupart de ces sels, même ceux des métaux lourds, se distinguent, au contraire, par leur grande solubilité. Cette remarquable propriété a imposé le chlorate de potasse au choix des fabricants comme le seul moyen vraiment pratique d'isoler l'acide chlorique sous forme d'un sel facile à purifier et d'un emploi commode ; jusque dans ces derniers temps, le chlorate de potasse est resté à peu près le seul chlorate ayant cours dans le commerce et a servi de point de départ à la préparation de tous les autres dérivés de l'acide chlorique.

La solubilité du chlorate de potasse dans l'eau a été déterminée à différentes températures par Gay-Lussac et Gérardin.

100 parties d'eau dissolvent :

à 0°,	3.3 p. $KOClO^5$	à 49°,06 —	18.98 p. $KOClO^5$
13°,37,	6.03 —	74°,39 —	35.40 —
24°,43,	8.44 —	104°,78 —	60.24 —
35°,02,	12.05 —		

1. Ann. de Chimie et de Physique, t. XLIX, p. 306.

La solution saturée bout à 105°, sans décomposition.

La densité des solutions aqueuses, à divers degrés de concentration est, à 19°,5 :

$KOClO^5$ 0/0.	Densité.	$KOClO^5$ 0/0	Densité
1	1,007	6	1,039
2	1,014	7	1,045
3	1,020	8	1,052
4	1,026	9	1,059
5	1,033	10	1,066

Le chlorate de potasse est insoluble dans l'alcool absolu; l'alcool aqueux le dissout proportionnellement à sa teneur en eau sans cependant que le poids de chlorate dissous dans ces circonstances soit jamais aussi fort que celui que pourrait dissoudre seule une quantité d'eau égale à celle dont l'alcool est dilué. Il est plus soluble dans une dissolution de nitrate d'ammoniaque que dans l'eau, moins soluble dans les acides et les alcalis étendus.

Le chlorate de potasse fond à une température peu élevée en commençant à dégager de l'oxygène; il se forme en même temps du perchlorate :

$$2KOClO^5 = KCl + ClO^7KO + 4O$$

On n'est pas d'accord sur le point de fusion exact et sur la température de décomposition du chlorate de potasse. D'après Pohl [1], auquel on doit une étude approfondie des phénomènes de décomposition pyrogénée de ce sel, le chlorate de potasse fond à 334° et peut être maintenu sans décomposition à cette température; ce fait est confirmé par M. Stas [2]; à 352°, il commence à se décomposer en dégageant de l'oxygène; au-dessous du rouge sombre, une partie du chlorate se transforme en même temps en perchlorate.

On sait que l'addition de certaines substances, et notamment de certains oxydes métalliques, comme les oxydes de cuivre, de manganèse, de fer, de plomb, augmente beaucoup la rapidité de la décomposition du chlorate de potasse. L'influence de ces substances a été attribuée longtemps à des actions de présence ou à une force catalytique. Divers savants ont cherché à expliquer ce phénomène. H. Sainte-Claire Deville [3] compare le chlorate fondu et en pleine décomposition à l'ébullition de l'eau chargée d'un sel qui se concentre au fur et à mesure que la vapeur s'en échappe. « Tous les phénomènes relatifs à l'ébullition, dit-il, vont se manifester ici parallèlement, et souvent avec une intensité extrême.... Pendant qu'il se décompose, le chlorate de potasse doit être comparé à l'eau entièrement privée de gaz que l'on veut faire bouillir. Le corps qui constitue les *bulles* dans le chlorate de potasse, l'oxygène, doit être assimilé à la vapeur qui sort de l'eau en ébullition; mais rien ne joue le rôle de l'air que dissout l'eau et qui facilite si puissamment son ébullition. La force qui oblige l'oxygène à se séparer du chlorate liquide, la chaleur, n'est pas aidée comme dans l'ébullition de l'eau par un gaz étranger qui détruit mécaniquement la cohésion du liquide ou l'adhérence des molécules.... On ne m'étonne-

1. *Wien. Akad. Berichte*, t. VI, p. 587.
2. *Recherches sur les poids atomiques*, Bruxelles, 1860.
3. *Leçons sur la dissociation*, p. 345.

rait pas du tout quand on découvrirait que l'introduction d'un corps étranger dans le chlorate de potasse fondu en abaisse la température de décomposition de plus de 200° ou 300°, et alors, l'action de l'oxyde de cuivre, de manganèse ou du platine qu'on attribue à la force catalytique, qu'on attribue, par conséquent, à une cause occulte, serait tellement claire que chacun s'étonnerait de n'en avoir pas trouvé la raison. »

Inspiré peut-être par cette hypothèse du chimiste français, M. Wiederhold a démontré[1] que l'addition de ces substances au chlorate de potasse a pour effet d'abaisser considérablement sa température de décomposition. Comme l'indique Pohl, le chlorate de potasse chauffé seul se décompose vers 350°; mais il dégage de l'oxygène à 110-120° quand il est mélangé avec l'oxyde de fer précipité; à 200-205° avec l'oxyde de manganèse, à 230-235° avec l'oxyde de cuivre, à 280-285° avec le bioxyde de plomb, à 260-270° avec du noir de platine.

Pour M. Wiederhold ces substances, qui ne tendent pas à changer d'état, se surchauffent par rapport aux particules voisines de chlorate, qui se liquéfie ainsi à une température moins élevée en apparence.

M. Baudrimont[2] est arrivé à des conclusions analogues et a constaté également un abaissement considérable de la température de fusion, par l'addition des substances énumérées plus haut.

Le chlorate de potasse abandonne son oxygène avec une grande facilité, lorsqu'on le met en présence de substances oxydables ; cette propriété en fait un comburant des plus énergiques. M. Berthelot a montré que les combustions avec le chlorate de potasse dégagent plus de chaleur qu'avec l'oxygène libre, ce qui peut se traduire en disant que l'oxygène « naissant » fourni par le chlorate de potasse possède plus d'énergie chimique que l'oxygène libre.

Mêlé avec des substances facilement oxydables, telles que le phosphore, le soufre, le charbon, les résines, les métaux en poudre, les sulfures métalliques, le chlorate de potasse forme des poudres qui détonent très brusquement par la chaleur ou par le choc; quelques-uns de ces mélanges se décomposent d'ailleurs spontanément en donnant lieu parfois à une explosion.

L'acide sulfurique concentré décompose le chlorate de potasse à la température ordinaire, en donnant une vapeur jaune verdâtre; dans cette réaction, étudiée avec beaucoup de précision par Millon[3], il se forme exclusivement de l'acide hypochlorique si le mélange a été convenablement refroidi; lorsqu'on opère sur une trop grande quantité de matière ou qu'on mélange les corps trop rapidement, cette décomposition est accompagnée de détonation ; il se forme alors, en même temps que le sulfate, du perchlorate de potasse.

A chaud, la réaction donne du chlore, de l'oxygène et du sulfate de potasse.

L'acide chlorhydrique ne réagit sur le chlorate de potasse qu'au-dessus d'un certain degré de dilution ; à froid, il se forme probablement un mélange d'acide chloreux et d'acide hypochlorique ; à chaud, l'acide chlorique oxyde l'acide chlorhy-

1. *Pogg. Ann.*, t. CXVI, p. 171, et t. CXVIII, p. 186
2. *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 254.
3. *Ann. Chim. Phys.* [3], t. VII.

drique, ou plutôt, l'oxygène de l'acide chlorique s'empare de l'hydrogène de l'acide chlorhydrique pour former de l'eau; le chlore libre se dégage :

$$ClO^5HO + 5HCl = 6Cl + 6HO.$$

Cette réaction ne peut avoir lieu avec l'acide chlorhydrique très étendu, l'hydracide ayant perdu par sa dilution, sous forme de chaleur dégagée, une partie de l'énergie nécessaire à la réaction.

L'acide nitrique concentré dissout le chlorate de potasse à froid, sans décomposition apparente au-dessous de 57°; au-dessus de cette température, il se forme de l'acide perchlorique et de l'acide chloreux qui se décompose en chlore et oxygène.

Il n'en est pas de même si l'acide nitrique réagissant contient de l'acide nitreux. Ce dernier est en effet immédiatement transformé en acide nitrique par l'acide chlorique. Lorsque le mélange de chlorate de potasse et d'acide nitrique est en présence d'une substance oxydable, celle-ci en agissant sur l'acide nitrique donne lieu à la production d'acide nitreux; cet acide nitreux, au fur et à mesure qu'il se forme, est réoxydé par l'acide chlorique. Ce fait explique le mode d'action du mélange de chlorate de potasse et d'acide nitrique qu'on emploie pour attaquer toutes les substances difficilement oxydables, les sulfures métalliques, par exemple; on l'emploie notamment dans l'analyse des pyrites, pour transformer la totalité du soufre en acide sulfurique.

Lorsqu'on fond un mélange à équivalents égaux d'iodure de potassium et de chlorate de potasse, il se forme de l'iodate de potasse et du chlorure de potassium; l'oxydation de l'iodure est presque complète; aussi cette réaction permet-elle de préparer facilement l'iodate de potasse.

Chauffé avec l'iode, le chlorate de potasse fournit du chlorure d'iode qui distille; il reste de l'iodate mélangé avec l'excès de chlorate et de chlorure formé en vertu d'une réaction secondaire :

$$ClO^5KO + I^2 = ICl + IO^5,KO.$$

Préparation. — On a tout à fait abandonné aujourd'hui la méthode de Berthollet pour la préparation du chlorate de potasse. La potasse caustique est un produit d'un prix élevé, qu'il n'y a aucun intérêt à transformer en grande partie en chlorure de potassium. On obtient, en outre, un mauvais rendement en chlorate par rapport au chlore. Le corps intermédiaire qui se forme dans l'action du chlore sur la potasse, l'hypochlorite de potassium, est très instable et perd facilement de l'oxygène pour se transformer en chlorure de potassium :

$$KOClO = KCl + 2O.$$

Il en est de même des autres hypochlorites alcalins, qui paraissent avoir plus de tendance à se décomposer en chlorure et oxygène qu'à former du chlorate, d'après la réaction

$$3KO,ClO = ClO^5KO + 2KCl.$$

D'après Morin, il se formerait en réalité dans cette réaction 18 équivalents de chlorure de potassium pour 1 de chlorate. $18 - 5 = 13$ équivalents d'hypochlorite seraient décomposés en chlorure et en oxygène.

Les raisons qui s'opposent à l'emploi de la méthode de Berthollet s'appliquent également à la méthode de Graham, qui présente les mêmes inconvénients sans fournir de meilleurs rendements.

La transformation de l'hypochlorite de calcium en chlorate est, au contraire, beaucoup plus régulière ; il ne dégage de l'oxygène que sous certaines conditions (élévation trop rapide de la température, forte concentration des solutions, action de présence de petites quantités d'oxyde de cobalt).

On a vu plus haut que c'est à Liebig que revient le mérite d'avoir indiqué les bases du procédé de fabrication actuellement en usage. Voici en quels termes il faisait connaître le résultat de ses recherches :

« Si l'élévation de son prix ne s'y opposait, le chlorate de potasse est un des sels dont l'application serait susceptible d'un grand développement ; ce qui rend sa préparation coûteuse, ainsi qu'on l'opère dans le commerce, c'est que de dix parties de potasse, on n'obtient qu'une partie de chlorate de potasse et que par conséquent il faut sacrifier les neuf dixièmes de la potasse employée. Je sais bien qu'au lieu de saturer la potasse avec du chlore gazeux, on a proposé de décomposer le chlorite de chaux par le carbonate de potasse et de faire cristalliser le chlorate de potasse de la dissolution par l'évaporation. Mais cette méthode ne donne pas le chlorate de potasse à meilleur marché, car on ne fait, par ce procédé, que s'épargner la peine de préparer le chlore sans en diminuer en rien la quantité de carbonate de potasse nécessaire.

« J'ai fait quelques essais pour préparer le chlorate de potasse au moyen du chlorite de chaux, par un procédé différent. Leur résultat a été assez satisfaisant pour que je croie rendre service aux fabricants de ce sel en le faisant connaître. Je suis néanmoins convaincu que, dans leurs mains, ce procédé est susceptible, dans plusieurs de ses détails, d'une plus grande perfection.

« On prend du chlorite de chaux ; on le chauffe à l'état sec ou de solution jusqu'à ce qu'il cesse de détruire les couleurs végétales. On sait que, dans ce cas, on obtient un mélange de chlorure de calcium et de chlorate de chaux. On le dissout dans de l'eau chaude, on rapproche la dissolution, puis on y ajoute du chlorure de potassium et on laisse refroidir. On obtient, après le refroidissement, quantité de cristaux de chlorate de potasse que l'on fait cristalliser une seconde fois pour les avoir à un plus grand état de pureté. Ainsi préparé, le chlorate de potasse reviendra à un prix sensiblement moins élevé, puisque d'abord le chlorure de potassium est lui-même à un bien plus bas prix que la potasse et que, de plus, on n'emploie que le dixième du poids du chlorite de chaux. De 12 onces de chlorite de chaux qui était d'une si mauvaise qualité qu'il a laissé 65 pour 100 de résidu insoluble, j'ai obtenu 1 once de chlorate de potasse.

« La seule difficulté qui, cependant, dans la fabrication en grand, sera facile à lever, est que le chlorite de chaux ne se décompose pas par la chaleur aussi facilement qu'on le croit communément. On peut en tenir une dissolution en ébullition pendant une heure sans qu'elle perde la propriété de décolorer. J'ai trouvé que ce qu'il y avait de mieux était de former une bouillie avec le chlorite de chaux sec et de l'eau, puis d'évaporer à siccité. Si l'on veut le préparer en faisant passer du chlore dans un lait de chaux, il est très avantageux de tenir ce dernier bien chaud; d'ailleurs, tout fabricant intelligent doit suppléer lui-même à ces détails. »

Comme Liebig l'avait prévu, on a préféré préparer directement le « chlorite de chaux » ou plutôt l'hypochlorite de chaux liquide en faisant passer du chlore dans un lait de chaux. L'expérience a montré, en outre, que la chaleur dégagée dans l'opération industrielle par la réaction, suffit largement pour élever la température du liquide au point où l'hypochlorite de chaux tend à se transformer en chlorate. Cette dernière réaction est certainement le point le plus délicat de la fabrication du chlorate de potasse; l'observation parfaite des conditions d'absorption du chlore, de concentration des liqueurs, etc.... permet seule d'obtenir un bon rendement en chlorate, et de ne pas perdre une partie du chlore mis en œuvre sous forme d'un produit sans valeur, le chlorure de calcium.

La fabrication du chlorate de potasse, telle qu'on la pratique aujourd'hui, comprend trois opérations successives, savoir :

1° La préparation du chlorate de chaux liquide ;

2° La précipitation du chlorate de potasse brut par refroidissement des liqueurs de chlorate de chaux, additionnées, au préalable, de chlorure de potassium ;

3° Le raffinage du chlorate brut.

A. PRÉPARATION DU CHLORATE DE CHAUX PAR L'ACTION DU CHLORE SUR UN LAIT DE CHAUX.

On désigne par « chlorate de chaux » le liquide qui contient le mélange de chlorate de chaux et de chlorure de calcium, résultant de l'action du chlore sur un lait de chaux, à une certaine température. L'hypochlorite de chaux, primitivement employé par Liebig, n'est plus qu'un produit intermédiaire dans cette réaction.

La préparation du chlore ayant été décrite à propos de la fabrication du chlorure de chaux, nous ne reviendrons pas sur ce sujet. Presque toutes les fabriques de soude Leblanc d'Europe travaillant aujourd'hui avec du manganèse régénéré, d'après le procédé Weldon, c'est avec la « boue Weldon » qu'on fabrique le chlore nécessaire à la préparation du chlorate. On règle le dégagement du gaz à la fois par l'addition de manganèse et par la température (on sait que les *stills* ou vases à chlore sont chauffés à la vapeur).

Le mode de construction des vases à chlore ne permet pas de leur faire supporter une pression même faible sans qu'il se produise des fuites. Aussi n'est-il pas possible d'appliquer industriellement, pour l'absorption du chlore par le lait de chaux, le principe du barbotement pratiqué dans les laboratoires. On a dû rechercher les moyens d'obtenir une absorption assez rapide sans développer une pression dans les appareils.

Le plus généralement, en France et en Angleterre, les vases contenant le lait de chaux sont munis d'agitateurs verticaux ou horizontaux qui, animés d'un mouvement rapide, ont pour objet de renouveler constamment la surface du liquide absorbant.

Comme l'absorption est bien moins parfaite lorsque le lait de chaux est presque saturé, on a dû avoir recours à des appareils méthodiques permettant de recevoir le chlore en excès. Voici la description des dispositions les plus usitées :

On a cru pendant longtemps qu'il était indispensable d'employer des vases en plomb pour la préparation du chlorate de chaux. L'expérience a montré qu'on peut

employer des vases en fonte sans inconvénient ; on remarque seulement une usure plus rapide dans la partie qui n'est pas baignée par le lait de chaux et qui est plus ou moins exposée à l'action du chlore.

En Angleterre, on emploie deux « barattes » conjuguées; lorsque l'opération est terminée dans la première, la seconde, qui a déjà absorbé l'excès de chlore de la première, reçoit, à son tour, directement le chlore arrivant du « still » ; on fait écouler dans un bassin en plomb le chlorate de chaux terminé dans la première baratte et on le remplace par un lait de chaux frais qui va commencer sa transformation en absorbant le chlore en excès de l'autre baratte. On conçoit que, dans une fabrication importante, on puisse avantageusement multiplier le nombre des barattes.

Pour travailler de cette façon, il est nécessaire de pouvoir faire arriver à volonté dans l'une ou l'autre baratte le chlore qui arrive par la conduite principale. L'appareil représenté par la figure 4 permet de distribuer facilement le gaz : il se

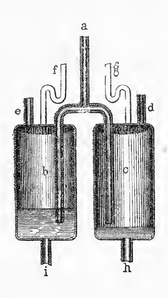


Fig. 4.

compose de deux cylindres en plomb de 30 centimètres de haut, dans lesquels le chlore arrive par un tube a divisé en deux branches b et c descendant presque jusqu'au fond du cylindre; chaque cylindre est muni, à sa partie supérieure, de deux tubes de dégagement d et e et de deux tubes en S, f et g par lesquels on introduit l'eau ; suivant la hauteur de l'eau qu'on laisse dans les cylindres, le gaz sortira exclusivement par le tuyau d ou le tuyau e, correspondant chacun à l'une des barattes ; on retire l'eau à volonté par les ouvertures inférieures h et i.

La figure 5 représente un groupe de deux vases en plomb tels qu'on les emploie en Angleterre, d'après Lunge.

Le même appareil peut être exécuté en fonte. En Angleterre, ses dimensions sont

de $3^m,10$ de diamètre et $1^m,70$ de haut. Les bras des agitateurs sont en fonte mince ou en tôle vernie; leur plan n'est pas vertical, pour mieux mélanger les couches de liquide.

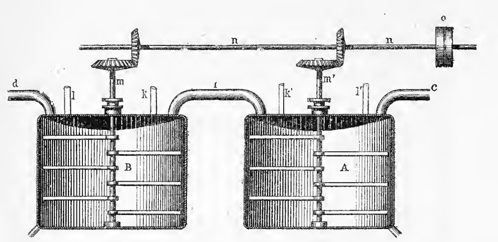


Fig. 5.

A et B, vases en plomb contenant le lait de chaux. — *d* et *e*, tuyaux d'arrivée du chlore. — *i*, tuyau de communication entre les deux vases. — K, tuyau de dégagement allant à la cheminée. — *m m*, agitateurs. — *l* et *l'*, tuyaux pour le chauffage éventuel à la vapeur.

A l'usine de Salindres, on fait également usage de vases en fonte; ceux-ci sont pourvus d'un arbre horizontal qui porte une série de bras; on obtient, par une agitation rapide, un renouvellement constant de la surface du liquide, tandis qu'une partie en est répandue dans l'atmosphère gazeuse. L'excès de chlore non absorbé dans la baratte traverse une série de plusieurs vases semblables, contenant un lait de chaux; contrairement à ce qui a généralement lieu en Angleterre, on fait toujours arriver le chlore dans la première baratte; lorsque l'opération est terminée, on fait écouler le liquide dans un bassin en plomb placé au pied de la baratte. Toutes les barattes étant placées chacune à un niveau plus élevé que la précédente, il suffit d'ouvrir un robinet pour introduire dans la première le lait de chaux partiellement saturé de la seconde; en même temps, on remplit la seconde avec le liquide de la troisième, etc..... tandis qu'on fait arriver le lait de chaux frais dans la dernière baratte qui est aussi la plus élevée.

Grâce à ce système d'absorption méthodique, il ne se dégage pas trace de chlore dans l'atmosphère; la petite quantité de gaz qui sort des appareils est assez riche en oxygène pour enflammer une allumette en ignition; cet oxygène provient de la décomposition partielle de l'hypochlorite en chlorure de calcium et oxygène.

Nous avons dit plus haut que la préparation du chlorate de chaux est certainement le point le plus délicat de la fabrication de chlorate de potasse. L'élévation trop rapide de la température facilite beaucoup la formation exclusive du chlorure de calcium aux dépens de l'hypochlorite. Aussi est-il nécessaire, dans les contrées où la température est un peu élevée, de refroidir les vases où a lieu la réaction; ils

sont pourvus à cet effet d'une double enveloppe permettant de faire circuler un courant d'eau froide autour des appareils.

La concentration du lait de chaux employé varie suivant les usines; il peut contenir de 50 à 100 grammes de CaO par litre. La chaux doit être bien cuite et de bonne qualité. Dans les usines où l'on régénère le manganèse par le procédé Weldon, on emploie le même lait de chaux qui sert à cette opération, en l'additionnant d'une quantité d'eau convenable.

Au commencement, le chlore absorbé par le lait de chaux forme presque exclusivement de l'hypochlorite; cette réaction dégage de la chaleur; d'après les chiffres obtenus par M. Berthelot pour la baryte :

$6Cl + 6CaO = 3ClOCaO + 3CaCl$ étendu dégage environ $+ 75{,}8$ calories.

Bientôt la température du liquide est assez élevée pour que l'hypochlorite, *en présence d'un excès de chlore,* se transforme presque totalement en chlorate et chlorure de calcium :

$$3ClOCaO = ClO^5CaO + 2CaCl.$$

Cette réaction dégage environ $+ 18$ calories.

L'excès de chlore semble régulariser la marche de cette réaction, qui ne fournit jamais un aussi bon résultat lorsqu'on chauffe une solution d'hypochlorite à l'ébullition.

Dans la pratique, lorsque le liquide a atteint environ 50-55°, sans être pourtant saturé, il se produit une mousse, due au dégagement d'oxygène; ce dégagement est d'autant plus faible que la marche de l'opération est meilleure. Il est impossible de dire si l'oxygène ainsi mis en liberté est dû à la décomposition de l'hypochlorite déjà formé ou à la substitution pure et simple du chlore à l'oxygène de la chaux.

D'après M. Berthelot (en prenant toujours les chiffres calculés pour la baryte),

$6Cl + 6CaO = 6CaCl$ dissous $+ O^6$ dégage $+ 111{,}8$ environ.

Il résulte des nombres que nous venons de donner que la formation de l'hypochlorite répond au moindre dégagement de chaleur; puis vient le chlorate et enfin l'oxygène libre, qui dégagent le plus de chaleur.

La fin de l'opération est indiquée par l'apparition d'une coloration rose, qui doit être attribuée sans doute à la formation de traces de permanganate de chaux.

On a fait observer que le chlorate de chaux obtenu avec le chlore préparé par le procédé Deacon fournit également cette coloration et qu'il n'est donc pas certain qu'elle soit plutôt due au permanganate qu'au ferrate de chaux par exemple. Sans nier que le chlore préparé avec le manganèse ne puisse entraîner des gouttelettes de chlorure de manganèse, nous ferons remarquer que la présence de cet élément a été signalée dans presque tous les calcaires. (Voir notamment les recherches de M. Dieulafait); or, il suffit de traces de permanganate pour donner la coloration rosée dont il s'agit.

Le tableau suivant donne les compositions successives du liquide absorbant dans la baratte « de finissage », c'est-à-dire celle qui reçoit le chlore directement du still. Nous rappelons que ce liquide a séjourné auparavant dans les barattes suivantes et qu'il y a déjà absorbé le chlore qu'a laissé passer la première, celle de finissage. Afin de rendre l'exposition plus claire, on a ramené les calculs à mille équivalents de chlore total aux divers états de chlorate, d'hypochlorite et de chlo-

rure, et on a indiqué la répartition à ces divers états. On a donné en même temps le rapport du chlorate au chlorure ; théoriquement, on doit obtenir 5 équivalents de chlorure pour 1 équivalent de chlorate formé ; pratiquement, à cause de la décomposition particlle que nous avons signalée, on obtient en général 5,5 à 5,5 équivalents de chlorure. Quand on arrive au rapport de 5,9 équivalents de chlorate pour 1 de chlorure, la marche est considérée comme mauvaise.

Sur 1000 équivalents de chlore total, contenus dans le chlorate de chaux à la fin de l'opération, on a trouvé dans des échantillons pris de cinq en cinq degrés de température :

(EXPÉRIENCE SUR UNE OPÉRATION D'ENVIRON 4 MÈTRES CUBES). TEMPÉRATURE EXTÉRIEURE + 12°.

MOMENT DE LA PRISE de l'échantillon	TEMPÉRATURE	NOMBRE D'ÉQUIVALENTS DE CHLORE absorbés sur 1000 éq. contenus finalement dans le liquide	ÉQUIVALENTS DE CHLORE à l'état de CaO,ClO	ÉQUIVALENTS DE CHLORE à l'état de CaO,ClO^5	ÉQUIVALENTS DE CHLORE à l'état de Ca,Cl	ÉQUIVALENTS de $CaCl$ pour 1 équiv. de CaO, ClO^5	OBSERVATIONS
		éq.	éq.	éq.	éq.	éq.	
Entrée du liquide dans la baratte de finissage.	38°	660,02	315,6	52,52	291,9	5,55	Liquide ayant reçu le refus de chlore du finissage précédent.
Après 10 minutes.	45°	762,50	452,20	50,10	280,2	5,58	Comme le volume du liquide augmente sans qu'il se forme du chlorate, la teneur en chlorate diminue en apparence.
— 18 —	48°	852,26	506,76	55,50	292,20	5,54	
— 24 —	55°	925,40	578,4	55,30	295,7	5,50	Apparition de la mousse.
— 28 —	58°	954,50	529,90	97,10	527,5	5,42	La température s'élève rapidement par suite de la transformation de l'hypochlorite en chlorate et en chlorure.
— 32 —	65°	985,50	66,90	148,10	770,5	5,20	
— 35 —	70°	1000 »	15,70	157,40	826,7	5,24	L'opération est terminée ; la liqueur se colore en rose.
— 36 —	70°	1000 »	11,90	158,10	829,9	5,24	La composition du liquide reste constante, malgré l'arrivée du chlore, qui passe alors en entier dans la seconde baratte.
— 40 —	70°	1000 »	11,90	158,10	829,9	5,24	

On voit, par l'examen du tableau qui précède, que le liquide de la seconde baratte contient déjà du chlorate, bien que sa température n'ait pas dépassé 40°; dans la première baratte, il ne se produit, au contraire, que de l'hypochlorite au commencement.

Les liquides qui marquent de 17 à 25° Baumé, suivant les usines, laissent déposer les matières en suspension dans le bassin en plomb; on les fait arriver ensuite dans les bassines d'évaporation.

B. PRÉCIPITATION DU CHLORATE DE POTASSE BRUT.

Quelques fabricants ajoutent la dissolution de chlorure de potassium au lait de chaux introduit dans les barattes; le liquide obtenu contient donc à la fois du chlorate de potasse et du chlorure de calcium; bien qu'il soit trop étendu pour être mis de suite à cristalliser, il est pourtant nécessaire de ne pas le laisser refroidir, sons peine d'obtenir des dépôts de chlorate de potasse dans les conduits. Ce système ne présente aucun avantage sur celui qui consiste à dissoudre le chlorure de potassium dans le chlorate de chaux amené dans la bassine d'évaporation.

On emploie directement le chlorure de potassium à 85-90 pour 100 tel qu'on l'obtient dans le traitement des eaux mères des marais salants par les procédés Balard et Merle, ou le chlorure de potassium fabriqué à Stassfurt : ce dernier produit est surtout employé en Angleterre.

La quantité de chlorure de potassium à ajouter dépend de la teneur en chlorate du liquide. Il est très important que cette quantité ne soit ni trop faible — on laisserait plus de chlorate dans les eaux mères — ni trop forte, car le rendement n'étant guère meilleur, on perdrait inutilement du chlorure de potassium.

On règle les proportions par le dosage du chlorate dans le liquide et par le titre du chlorure de potassium; on emploie, en général, 5 à 10 pour 100 de chlorure de potassium en plus que la théorie.

On concentre les liqueurs jusqu'à environ 39° Baumé par évaporation dans des chaudières chauffées à feu nu. Elles sont ensuite amenées encore chaudes dans des cristallisoirs en tôle d'une contenance d'environ 4 mètres cubes et abandonnées au refroidissement qui exige plus ou moins de temps suivant la saison; le chlorate de potasse cristallise par refroidissement sous forme de longues aiguilles; l'aspect des cristaux est différent de celui des cristaux raffinés. On ignore si cette particularité est due à la présence de l'excès de chlorure de calcium; mais on observe également cette forme cristalline par refroidissement lent de solutions excessivement concentrées de chlorate pur.

Le liquide qui a diminué pendant l'évaporation, de 400 à 700 litres par mètre cube, suivant le degré de concentration primitive du chlorate de chaux, laisse déposer environ 130 kilogrammes de chlorate de potasse brut par mètre cube, à 39° Baumé bouillant.

Ce chlorate est chargé d'eaux mères et doit être au moins parfaitement égoutté avant de passer au raffinage. Le chlorate brut obtenu à l'usine de Salindres, tel qu'on le traite pour la dernière cristallisation, contient :

$KOClO^3$	95,00
CaCl	0,55
Eau	4,45
	100,00

Il est le plus souvent coloré en jaune par l'oxyde de fer, provenant de l'attaque des vases en tôle par les solutions chaudes de chlorate de chaux ou plutôt par le chlorure de magnésium qu'elles contiennent. Il est très important, à cet égard, que la chaux employée pour le lait de chaux ne soit pas trop magnésienne.

Les eaux mères de chlorate de potasse qui ont laissé déposer la plus grande partie du chlorate qu'elles contiennent sont pourtant loin d'en être tout à fait rivées. Comme on ne connaît aucun procédé pratique pour extraire le chlorate qui reste dans ces eaux, elles représentent une véritable perte pour le fabricant.

Dans les pays du Midi, leur teneur en chlorate de potasse est assez élevée pendant l'été; aussi les recueille-t-on dans de grands réservoirs en tôle où elles refroidissent pendant l'hiver. Elles y laissent déposer une certaine quantité de chlorate brut, mais elles en contiennent encore en moyenne 25-30 kilogrammes lorsqu'on les jette, avec 525 à 550 kilogrammes de chlorure de calcium par mètre cube. La présence d'une si forte quantité de ce sel ne permet pas de les concentrer davantage pour faire cristalliser le chlorate de potasse; on n'obtiendrait, en effet, que des cristaux de chlorure de calcium.

Le procédé de préparation du chlorate de chaux concentré décrit à l'article *Chlorate de soude* permet de séparer au préalable la plus grande partie du chlorure de calcium et, par conséquent, d'écouler un moindre volume d'eaux mères de même concentration.

C. RAFFINAGE DU CHLORATE DE POTASSE.

L'analyse du chlorate brut que nous avons donnée plus haut montre qu'il contient encore du chlorate de calcium; quelque minime qu'elle puisse paraître, cette teneur ne permet pas de considérer le sel comme pur, commercialement parlant bien entendu; il est, en outre, plus ou moins coloré.

On procède à une, mais rarement à deux cristallisations. On dissout le chlorate brut dans des caisses en tôle, doublées de plomb et chauffées à la vapeur, soit directement, soit à l'aide d'un serpentin. Dans une fabrication courante, on emploie pour la dissolution les eaux mères d'une précédente cristallisation; comme les impuretés s'accumuleraient si l'on employait toujours les mêmes eaux mères, on en remplace une portion dans chaque nouvelle opération par de l'eau pure, tandis que les eaux mères évacuées sont envoyées à la cristallisation du chlorate brut ou utilisées dans quelque autre partie de la fabrication.

On dissout le chlorate brut dans l'eau mère jusqu'à une concentration de 17-20° Baumé bouillant. Quelques fabricants ajoutent une petite quantité de carbonate de soude pour précipiter une partie de la chaux; on obtiendrait ainsi de plus beaux cristaux.

On laisse déposer la solution chaude et on décante ou filtre directement dans les cristallisoirs; ceux-ci sont en bois ou en tôle, doublés de plomb. Ils doivent présen-

ter une grande surface de refroidissement. On règle la vitesse du refroidissement suivant qu'on veut obtenir des cristaux plus grands ou plus petits.

Un mètre cube de dissolution fournit environ 250-300 kilogrammes de chlorate cristallisé.

Les cristaux sont ramassés avec de petites pelles en bois et mis en tas dans le cristallisoir même; là, ils commencent à s'égoutter et on complète l'égouttage en les passant à l'essoreuse.

Le chlorate de potasse, bien débarrassé de l'eau mère, est mis à sécher sur des caisses plates, en tôle mince ou en plomb, chauffées à la vapeur.

Il est alors parfaitement sec et ne contient plus que des traces d'humidité, moins de 0,20 °/₀ en général.

ESSAI ET ANALYSE DU CHLORATE DE POTASSE.

Le chlorate doit se dissoudre dans l'eau sans laisser de résidu appréciable. Il ne doit pas contenir de matières organiques, dont la présence ne serait pas sans danger.

On tolère un maximum de 0 05 °/₀ KCl; le chlorate ne doit donc pas donner de précipité, mais seulement un louche tout au plus avec le nitrate d'argent.

Le chlorate de potasse, étant raffiné dans des appareils en plomb, peut contenir des traces de ce métal qu'on reconnaît avec le sulfhydrate d'ammoniaque.

Il ne doit pas donner de précipité appréciable avec le chlorure de baryum.

On dose rarement l'acide chlorique dans le chlorate; ce dosage pouvant pourtant présenter un certain intérêt et les méthodes étant généralement peu connues, nous indiquons ci-dessous les procédés qui fournissent de bons résultats.

I. *Procédé à l'iode.* — Ce procédé repose sur le principe suivant : lorsqu'on chauffe l'acide chlorique ou un chlorate avec l'acide chlorhydrique concentré, il se dégage six équivalents de chlore par équivalent d'acide chlorique :

$$ClO^5HO + 5HCl = 6Cl + 6HO.$$

Autrefois on séparait le chlore par distillation du liquide et on le recevait dans une solution d'iodure de potassium. L'expérience a montré qu'il se forme dans ces conditions certains oxydes du chlore dont l'action sur l'iodure de potassium est mal définie. Il vaut mieux ajouter l'iodure de potassium à l'acide chlorhydrique; on opérera donc de la manière suivante :

On dissout 10 grammes du chlorate à analyser, dans un litre d'eau. On introduit 10 centimètres cubes de cette solution, soit $0^{gr},1$ du chlorate, dans le petit flacon représenté par la figure; on ajoute ensuite 10 centimètres cubes d'une solution très concentrée d'iodure de potassium à environ 200 grammes KI par litre, et enfin 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, *dont on a constaté la pureté par un essai à blanc;* il ne doit contenir ni chlore, ni acide sulfureux, la présence de ces corps donnant des erreurs en sens inverse.

La réaction est très lente à froid; on ferme à l'aide du petit dispositif que fait comprendre la figure et l'on chauffe pendant une demi-heure au bain-marie; on

laisse refroidir sans ouvrir le flacon et l'on introduit ensuite le contenu dans environ un litre d'eau, en rinçant soigneusement le flacon.

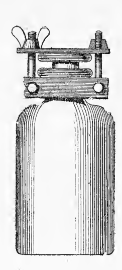


Fig. 6.

On titre avec l'hyposulfite de soude : il est préférable d'ajouter un petit excès d cette solution, puis quelques gouttes d'une solution d'amidon, et de titrer l'excès d'hyposulfite avec une liqueur d'iode.

A six équivalents d'iode correspond un équivalent d'acide chlorique ou de chlorate ; on multiplie le nombre de centimètres cubes d'hyposulfite employés par :

0.0014063 pour avoir l'acide chlorique ClO^5HO,

0.0020416 pour avoir le chlorate de potasse ClO^5KO,

suivant la manière dont on veut exprimer le résultat ; en multipliant ces chiffres par 1000, on a la teneur en centièmes.

Ce procédé fournit des résultats très exacts, mais d'environ 0,2 % trop élevés.

II. *Procédé au sulfate de fer.* — Ce procédé n'est qu'une application de la méthode de Margueritte. En présence d'un sel de protoxyde de fer, en milieu acide, l'acide chlorique est rapidement réduit, tandis que le fer passe à l'état de peroxyde :

$$ClO^5HO + 6FeO = HCl + 3Fe^2O^3.$$

On opère sur $0^{gr},5$ de chlorate qu'on introduit dans 50 centimètres cubes d'une solution acide de sulfate ferreux, à environ 200 grammes de sulfate de fer par litre, dont on connaît le titre par rapport à une solution de permanganate. On chauffe pendant quelques minutes dans un petit matras pourvu d'un tube de dégagement et d'une soupape en caoutchouc. On laisse refroidir avec les précautions ordinaires et on titre avec le permanganate de fer non oxydé.

L'équation donnée plus haut fournit les bases du calcul.

Ce procédé donne des résultats très exacts, mais le dosage réclame plus de précaution que le premier. Tous deux permettent le dosage de l'acide chlorique en présence de l'acide chlorhydrique et peuvent servir dans l'analyse de mélanges de chlorate et de chlorure.

III. *Procédé reposant sur la réduction préalable de l'acide chlorique par l'acide sulfureux.* — L'acide chlorique oxyde l'acide sulfureux en passant à l'état d'acide chlorhydrique :

$$ClO^5HO + 6SO^2 + 6HO = 6SO^3HO + HCl.$$

L'acide chlorhydrique formé peut être titré avec une solution à 1/10[e] normale de nitrate d'argent. On opère sur 0gr, 1 de chlorate, on ajoute 10-15 centimètres cubes d'une solution moyennement concentrée d'acide sulfureux et on titre avec le nitrate d'argent, après addition de quelques gouttes d'acide nitrique.

L'emploi de ce procédé suppose l'absence de chlorures dans le produit analysé; sinon, il est indispensable de doser l'acide chlorhydrique dans un essai spécial.

Ce procédé, un peu plus long que les précédents, donne d'excellents résultats et a servi à M. Thomsen pour déterminer la chaleur d'oxydation de l'acide chlorique.

EMPLOI DU CHLORATE DE POTASSE.

La première application industrielle du chlorate de potasse paraît avoir été la fabrication des allumettes ; on a vu que l'acide sulfurique concentré réagit violemment sur le chlorate ; celui-ci est-il mélangé à une matière inflammable, le soufre, par exemple, la chaleur développée par la réaction est assez forte pour enflammer la petite allumette qu'imprègne ce mélange. Ces allumettes qui furent inventées vers 1813 eurent un grand succès et précédèrent les allumettes à friction. Celles-ci furent également fabriquées à l'aide de mélanges contenant du chlorate de potasse. Ce corps est aujourd'hui encore une des matières les plus employées comme substance oxygénée dans les allumettes suédoises. Cette industrie en consomme des quantités importantes.

Il sert aussi à la préparation de certaines poudres brisantes ; mais l'usage de ces poudres, d'une conservation dangereuse, est fort restreint. M. Berthelot a montré récemment que les poudres au chlorate ne présentent ni les avantages des poudres ordinaires dites « lentes », ni ceux des poudres brisantes à la nitroglycérine, tout en offrant plus de danger que celles-ci.

Le chlorate de potasse est très employé comme source d'oxygène dans la fabrication des pièces d'artifice.

L'industrie des matières colorantes est aujourd'hui un des principaux débouchés du chlorate de potasse ; la facilité avec laquelle les chlorates cèdent leur oxygène a conduit à les employer dans la transformation du sulfoconjugué de l'antraquinone en alizarine. M. J. Levinstein évaluait récemment (1883) à environ 500 tonnes par an la quantité de chlorate ainsi consommée dans la fabrication de l'alizarine.

C'est sur cette même propriété que repose son emploi dans la teinture et l'impression des tissus. On sait que le noir d'aniline est développé sur la fibre même

par oxydation d'un sel d'aniline. Parmi les agents d'oxydation, le chlorate de potasse est certainement un des plus économiques ; mais ce sel n'agit pas, ou au moins n'agit que très lentement sur le sel d'aniline. Au contraire, les chlorates des métaux lourds, et notamment le chlorate de cuivre, sont beaucoup moins stables et sont facilement réduits par les substances oxydables. Un mélange de chlorate alcalin et d'un sel de cuivre constitue un agent d'oxydation très actif en présence de la base organique ; il est probable que le sel de cuivre agit aussi comme agent de transport fixant l'oxygène du chlorate pour le céder immédiatement au corps à oxyder. On a reconnu depuis quelque temps qu'il suffit de petites quantités de vanadium pour exercer une action au moins aussi énergique ; il se produit une série de désoxydations et de réoxydations successives qui ont pour effet de transporter tout l'oxygène du chlorate sur la substance à oxyder.

Le chlorate de potasse a été jusqu'ici le point de départ de la préparation de tous les autres chlorates et de l'acide chlorique lui-même. Nous verrons en traitant du chlorate de soude comment un procédé récent permet de préparer directement deux autres dérivés de l'acide chlorique, le chlorate de soude et le chlorate de baryte.

II

CHLORATE DE SOUDE

Le chlorate de soude est un nouveau venu dans l'industrie des produits chimiques. Peu soluble dans l'eau froide, facile à purifier, le chlorate de potasse avait paru pendant longtemps, et à juste titre, être le meilleur moyen d'isoler l'acide chlorique du mélange de chlorate de chaux et de chlorure de calcium, résultant de la décomposition de l'hypochlorite de chaux. Par suite de son genre d'application même, ce sel était donc, à tous égards, de nature à répondre à tous les besoins, tout en s'imposant comme produit commercial. Tout au plus pouvait-on regretter, dans la fabrication d'un sel des bases alcalines, qu'il fût nécessaire de préparer le sel de potasse plutôt que le sel de soude.

Depuis quelques années, on a recours aux dérivés de l'acide chlorique pour former le noir d'aniline par oxydation d'un sel d'aniline ; nous avons expliqué à propos du chlorate de potasse, comment la présence de certains agents de transport, les sels de cuivre, de petites quantités de sel de vanadium, facilite singulièrement la réduction du chlorate par la substance organique.

Le peu de solubilité du chlorate de potasse qui n'offre aucun inconvénient lorsqu'on l'emploie à l'état solide dans la fabrication des allumettes, la pyrotechnie, l'oxydation de l'antraquinone, rend, au contraire, son emploi assez difficile lorsqu'il

s'agit de dissolutions qui ont besoin d'être relativement concentrées, comme dans la teinture, ou de pâtes qui doivent contenir un mélange intime de la matière colorante avec des substances minérales, comme est le mélange pour noir d'aniline dans l'impression des tissus[1].

Le chlorate de soude, qui se distingue du chlorate de potasse par sa très grande solubilité et qui, en qualité de sel sodique, devait être préféré, au point de vue industriel, aux autres chlorates très solubles, offre la plupart des avantages du chlorate de potasse ; en même temps, il peut être employé en solutions très concentrées.

Chenevix et Vauquelin préparèrent les premiers le chlorate de soude à l'aide de la méthode de Berthollet, par l'action du chlore sur une dissolution de soude caustique. Il se forme un mélange de chlorate et de chlorure de sodium ; à cause de la solubilité même du chlorate de soude, il est très difficile, et, en tout cas, industriellement impraticable, de séparer ces deux sels par cristallisation dans l'eau. Chenevix et Vauquelin y parvinrent par addition d'alcool, dans lequel le chlorure de sodium est très peu soluble, tandis que le chlorate s'y dissout aisément.

Lorsque le chlorate de potasse fut définitivement devenu un produit industriel, ce sel servit à la préparation de tous les autres chlorates et de l'acide chlorique lui-même ; on chercha donc uniquement à obtenir le chlorate de soude en précipitant la potasse du chlorate sous forme d'alun (Schlumberger), de bitartrate de potasse (Hopfer de l'Orme, Wittstein, Böttger) ou d'hydrofluosilicate.

M. Schlœsing a également préparé le chlorate de soude par un procédé analogue à celui de Graham, en décomposant par l'ébullition l'hypochlorite de soude obtenu en précipitant l'hypochlorite de chaux par le carbonate de soude. Il a réussi à séparer le mélange de chlorate et de chlorure de sodium, sans emploi de l'alcool, en utilisant la grande solubilité du chlorate de soude à chaud, par rapport au chlorure de sodium.

On prépare aujourd'hui industriellement le chlorate de soude en traitant directement le chlorate de chaux qui résulte de l'action du chlore sur un lait de

1. Il y a une douzaine d'années déjà, M. E. Schlumberger, dans une note adressée à la Société industrielle de Mulhouse, faisait ressortir les avantages qu'aurait pour l'impression l'emploi d'un chlorate soluble :

« Une cause fréquente d'accidents, disait-il, dans l'impression au rouleau est la formation de cristaux au sein de la couleur servant à l'impression. Ces cristaux, plus ou moins durs, plus ou moins volumineux, dépolissent le rouleau et ébrèchent la lame.

« A ce point de vue, il est regrettable que, malgré les *desiderata*, depuis longtemps formulés, de notre industrie, messieurs les fabricants de produits chimiques n'aient pas encore réussi à nous livrer certains acides qui jouent un rôle capital dans l'impression des étoffes, autrement qu'à l'état de sels de potasse.

« Je citerai, par exemple, l'acide chlorique, l'acide ferrocyanhydrique et l'acide ferricyanhydrique, qui tous trois n'existent comme produits réellement industriels que sous la forme de sels potassiques.

« Le chlorate potassique ne possède qu'une assez faible solubilité et cristallise souvent lui-même au sein de la couleur ; mais abstraction faite de ce cas particulier, la présence d'une proportion élevée de sels potassiques dans une couleur doit être considérée d'une manière générale comme dangereuse, à cause de la tendance de ces substances à former, par double décomposition avec d'autres sels, des composés peu solubles, tels que, par exemple : le sulfate neutre de potassium, le tartrate acide de potassium, l'alun. Il est donc souvent utile d'éliminer le potassium, avant la préparation de la couleur.... » (Soc. industrielle de Mulhouse, 1872, séance du 31 juillet.)

chaux ; ce procédé est mis en pratique chez MM. A. R. Pechiney et Cie, à l'usine de Salindres, où il a été découvert en 1880.

Propriétés. — Le chlorate de soude est un sel blanc, anhydre et peu hygroscopique malgré sa grande solubilité. Il cristallise dans le système cubique, sous forme de cubes, de dodécaèdres, de décaèdres et de tétraèdres, qui, en se combinant, donnent des cristaux à faces hémiédriques. M. Gernez a montré qu'une solution sursaturée de ce sel, additionnée d'un petit cristal lévogyre ou dextrogyre, donne exclusivement des cristaux doués du même pouvoir rotatoire que le cristal introduit.

La densité du chlorate de soude est de 2,289.

Ce sel est excessivement soluble dans l'eau. D'après Kremers, 100 parties d'eau dissolvent, à différentes températures :

0°	81,9	parties $NaO\,ClO^5$		80°	175,6
20°	99,	—	—	100°	232,6
40°	123,5	—	—	120°	333,3
60°	147,1	—	—		

1 partie de chlorate	se dissout à	0°	dans	1p,22	d'eau
—	—	20°	—	1p,01	—
—	—	40°	—	0p,81	—
—	—	60°	—	0p,68	—
—	—	80°	—	0p,59	—
—	—	100°	—	0p,49	—

La solution saturée bout à 132°; son point d'ébullition peut être porté à 135° par sursaturation.

Densité des solutions de chlorate de soude à 19°,5 :

$NaO\,ClO^5$ %	Densité	$NaO\,ClO^5$ %	Densité
10°	1,070	25°	1,190
15°	1,108	30°	1,235
20°	1,147	35°	1,282

Il se dissout à froid dans 34 parties d'alcool ; il y est plus soluble à chaud.

Le chlorate de soude se comporte, dans les réactions chimiques, comme le chlorate de potasse ; il se transforme de même en perchlorate par l'action de la chaleur, tout en dégageant de l'oxygène. Cette transformation serait même plus nette que celle du sel de potasse (Schlœsing).

Préparation. — A l'exception du procédé de M. Schlœsing, dont nous avons parlé plus haut, tous les procédés de préparation indiqués jusqu'ici reposent sur la précipitation de la potasse du chlorate.

Procédé par le fluosilicate de soude. — J. L. Wheeler (*Ann. ch.* [1], t. VII, p. 74) paraît avoir émis le premier, en 1817, l'idée de précipiter la potasse du chlorate à

l'état de fluosilicate; il employait l'acide hydrofluosilicique et obtenait ainsi l'acide chlorique qui pouvait être neutralisé par les différentes bases.

Berzélius employa directement le fluosilicate de soude (7 parties), qui fournit par double décomposition avec le chlorate de potasse (9 parties) du fluosilicate de potasse peu soluble et du chlorate de soude.

Le fluosilicate de potasse, décomposé par l'acide sulfurique, fournit du fluorure de silicium qu'on retransforme en acide hydrofluosilicique en le condensant dans l'eau :

$$3\,SiFeO^2 + 2\,HO = 2\,SiFe^3H + SiO^2.$$

Ce procédé est certainement le plus économique parmi ceux qui exigent l'emploi du chlorate de potasse.

Procédé par le bitartrate de soude. — Ce mode de préparation a été déjà indiqué par Hopfer de l'Orme, ce qui n'empêche pas qu'il n'ait été récemment l'objet d'un nouveau brevet en Angleterre.

D'après Hopfer de l'Orme, on fait bouillir une dissolution contenant un mélange à équivalents égaux de bitartrate de soude et de chlorate de potasse; par refroidissement, il cristallise du bitartrate de potasse; on évapore le liquide décanté jusqu'à cristallisation et on purifie finalement le chlorate de soude par cristallisation dans l'alcool.

Wittstein emploie directement un mélange d'acide tartrique, de carbonate de soude (cristaux) et de chlorate de potasse; avec 8 parties de ce sel, il obtient 7,5 parties de chlorate de soude.

Winckler a recommandé les proportions suivantes :

On dissout 19,5 parties d'acide tartrique, 18,75 parties de cristaux de soude dans 160 parties d'eau, et on ajoute à cette solution chaude, qui contient alors du bitartrate de soude, 16 parties de chlorate de potasse. Par refroidissement, la plus grande partie du bitartrate de potasse se sépare; le liquide décanté est évaporé à siccité et le résidu dissous dans une quantité d'eau aussi faible que possible; la solution obtenue laisse déposer par refroidissement les dernières portions de bitartrate de potasse et l'on obtient du chlorate de soude pur par concentration.

Procédé par le chlorate d'ammoniaque. — Ce procédé repose sur la transformation du chlorate de potasse en chlorate d'ammoniaque; en traitant ce dernier sel par le carbonate de soude, il se forme du carbonate d'ammoniaque qu'on chasse par l'ébullition, tandis que le chlorate de soude est obtenu par évaporation du liquide.

On dissout 3 parties de sulfate d'ammoniaque cristallisé et 3 parties de chlorate de potasse dans 15 parties d'eau et on évapore la dissolution au bain-marie jusqu'à formation d'une bouillie peu épaisse; on l'additionne de quatre parties en poids d'alcool à 80 pour 100 et on fait digérer pendant 24 heures; on filtre et on lave le résidu à l'alcool; après avoir ainsi séparé la sulfate de potasse, on chasse l'alcool de la solution de chlorate d'ammoniaque par distillation; on ajoute une partie d'eau au résidu de la distillation, qu'on additionne ensuite de cinq parties de carbonate

de soude cristallisé ; le carbonate d'ammoniaque qui se forme, se dégage par la chaleur.

Outre qu'il est fort coûteux, ce procédé n'est pas sans présenter quelque danger ; le chlorate d'ammoniaque est un sel très instable, et toute élévation de température en présence des matières organiques qui restent par suite de l'emploi de l'alcool, peut amener des accidents.

Procédé par le sulfate d'alumine. — Le principe de la séparation de la potasse du chlorate de potasse à l'état d'alun est connu depuis longtemps ; il est mentionné par l'auteur anonyme d'une note (probablement Gay-Lussac) au travail de Wheeler, publié en 1817, dans les *Annales de chimie et de physique.*

On doit à M. Ernest Schlumberger des indications très précises sur ce mode de préparation[1].

Lorsqu'on fait agir 4 équivalents de sulfate d'alumine sur 3 équivalents de chlorate de potasse, il se produit la réaction suivante :

$$3\,ClO^5KO + 4\,(SO^3)^3Al^2O^3 + 18\text{ aq.} = 3\,(Al^2O^3(SO^3)^3 + SO^3KO + 24\text{ aq}) + Al^2O^3(ClO^5)^3.$$

C'est-à-dire que toute la potasse passe à l'état d'alun peu soluble qui, dans une liqueur concentrée, se dépose en partie, tandis que tout l'acide chlorique reste en dissolution à l'état de chlorate aluminique.

On dissout à chaud, d'une part, 100 grammes de chlorate de potasse dans 250 grammes d'eau ; d'autre part, 362 grammes de sulfate d'alumine dans 181 grammes d'eau ; on laisse refroidir les deux solutions jusqu'au point où elles commenceraient à cristalliser, c'est-à-dire la solution de chlorate à environ 80° et celle du sulfate aluminique à environ 60° ; puis on les mélange et on remue jusqu'à complet refroidissement. On décante ensuite la liqueur et on fait égoutter la bouillie d'alun.

Le rendement en alun est d'environ 72 pour 100 de la quantité théorique.

Le chlorate aluminique, traité par la soude, donne un précipité d'alumine gélatineuse et du chlorate de soude.

Ce mode de préparation du chlorate de soude a pour principal inconvénient d'exiger le maniement de solutions d'un liquide attaquant les vases métalliques ; en effet, le chlorate aluminique possède les propriétés acides de tous les sels d'alumine et la nature de l'acide le rend d'autant moins stable. Au delà d'un certain degré de concentration, il se décompose même en grande partie en donnant de l'acide hypochlorique.

Enfin la séparation de la potasse est incomplète.

Procédé de l'usine de Salindres pour la fabrication industrielle du chlorate de soude à l'aide du « Chlorate de chaux ». — On a vu que le chlorate de chaux s'obtient industriellement en faisant réagir le chlore en excès sur l'hydrate de chaux en suspension dans l'eau. La chaux se dissout peu à peu et, quand la réaction est terminée, il s'est produit une dissolution qui, théoriquement, devrait renfermer un

1. *Bulletin Soc. industrielle de Mulhouse*, 1872.

équivalent de chlorate de chaux et cinq équivalents de chlorure de calcium, mais qui, pratiquement, contient toujours une plus forte proportion, soit 5,5 à 6 équivalents de ce dernier sel, par suite d'une décomposition partielle en oxygène et chlorure de calcium de l'hypochlorite de chaux.

Il est clair qu'en traitant ce mélange par un sel sodique dont l'acide forme avec la chaux une combinaison insoluble, on obtiendra par double décomposition un mélange de un équivalent de chlorate de soude et d'une quantité de chlorure de sodium équivalente au chlorure de calcium primitivement contenu dans la solution.

L'application de cette réaction si simple à la fabrication industrielle du chlorate de soude présente pourtant plusieurs inconvénients : il n'est pas possible de séparer par simple cristallisation dans l'eau, le chlorate de soude d'une trop forte quantité de chlorure de sodium; en outre, il faut employer de six à sept équivalents d'un autre sel sodique pour obtenir un équivalent de chlorate de soude, tandis que les 5-6 équivalents de chlorure de sodium, séparés à grand'peine, représentent un produit d'une valeur infime pour le fabricant de produits chimiques. Enfin, on n'a guère employé jusqu'ici que le carbonate de soude, sel d'un prix relativement élevé, pour précipiter la chaux contenue dans le chlorate de chaux industriel.

Le nouveau procédé de fabrication du chlorate de soude résout ces difficultés de la manière la plus heureuse :

1° On diminue la quantité du sel sodique à employer dans la précipitation de la chaux, en séparant au préalable la plus grande partie du chlorure de calcium uni au chlorate de chaux dans les liquides provenant de l'action du chlore en excès sur le lait de chaux.

2° On remplace le carbonate de soude, comme précipitant de la chaux, par le sulfate de soude.

3° On sépare le chlorure de sodium résultant de la double décomposition entre le sel sodique et le chlorure de calcium qui est resté dans le liquide, en utilisant la grande augmentation de solubilité du chlorate de soude par l'élévation de la température, tandis que celle du chlorure de sodium n'en est pas influencée.

La fabrication du chlorate de soude comprend donc les opérations suivantes :

I. — Élimination d'une grande partie du chlorure de calcium qui accompagne le chlorate de chaux obtenu par l'action du chlore sur le lait de chaux.

II. — Traitement par le sulfate de soude du liquide ainsi débarrassé d'une grande partie de son chlorure de calcium.

III. — Séparation du sel marin par concentration du liquide résultant et cristallisation du chlorate de soude.

I. — *Élimination du chlorure de calcium.*

Les procédés employés pour séparer le chlorure de calcium du mélange de chlorate et de chlorure sont de deux sortes et peuvent être employés soit isolément, soit successivement.

Le premier consiste à concentrer fortement la liqueur contenant un équivalent de chlorate de chaux pour environ 5,5 équivalents de chlorure de calcium ; telle qu'on

l'obtient par l'action du chlore sur un lait de chaux, cette liqueur n'est jamais très concentrée ; elle contient tout au plus 60-70 grammes de chlorate de chaux par litre et marque 24° Baumé au maximum. On concentre à environ 48° Baumé bouillant et le volume primitif se trouve ainsi ramené à 390 litres par mètre cube de liqueur mise à évaporer. L'évaporation est pratiquée dans des bassines en tôle, chauffées à feu nu ; au degré de concentration indiqué, on ne remarque jamais la moindre décomposition du chlorate de chaux. Il n'en serait pas de même si l'on poussait la concentration plus loin.

La liqueur concentrée est amenée dans de grands cristallisoirs en tôle, où elle est abandonnée au refroidissement ; à partir de + 25°, elle laisse déposer du chlorure de calcium cristallisé, CaCl.6aq. Le refroidissement est fort lent, par suite de la chaleur que dégage le chlorure de calcium en cristallisant. On laisse refroidir jusqu'à + 10°. Une cristallisation abondante s'est formée et le liquide paraît s'être complètement solidifié ; en réalité, le chlorure de calcium, fortement agrégé, occupe toute la partie supérieure du cristallisoir, tandis que l'eau mère, très dense, s'est réunie au fond.

Un ouvrier fait un trou dans la masse solide, entre dans le cristallisoir et brise ensuite, peu à peu, toute la surface des cristaux dont il forme un tas qu'on laisse parfaitement égoutter. On décante de la sorte la plus grande partie du liquide. Un mètre cube de liqueur primitive se trouve ainsi réduit au volume de 120 litres et ne contient plus guère que 1,2 équivalents de chlorure de calcium pur équivalent de chlorate de chaux, ou par litre à 54° Baumé environ :

$$664 \text{ gr. } CaOClO^5$$
$$430 \text{ gr. } CaCl.$$

En admettant que le liquide mis à cristalliser ait contenu 5,2 équivalents de chlorure de calcium par équivalent de chlorate de chaux, on a donc séparé, par mètre cube de chlorate concentré obtenu, 2750 kilogrammes de chlorure de calcium cristallisé.

Une aussi forte quantité de chlorure de calcium encore chargé d'eau mère, représenterait une perte réelle en chlorate. Mais on parvient à le débarrasser de la presque totalité du chlorate de chaux qu'il retient mécaniquement, en le soumettant à l'action de la turbine.

Le chlorate de chaux, ainsi débarrassé de la plus grande partie du chlorure de calcium, peut être soumis à une nouvelle opération qui diminue encore sa teneur en chlorure. En effet, si à cette liqueur on ajoute une quantité de chaux correspondant à environ 3 équivalents de chaux pour 1 de chlorure de calcium, il se forme, sous certaines conditions, un oxychlorure de calcium $CaCl.3CaO + 15\,aq.$ qui est insoluble dans la liqueur de chlorate de chaux ; on enlève ainsi une nouvelle portion de chlorure de calcium et, en répétant cette opération, on peut obtenir un chlorate de chaux ne contenant plus que des quantités minimes de chlorure de calcium.

Pour former l'oxychlorure, on ajoute l'hydrate de chaux sec au liquide dans la proportion indiquée et on chauffe le mélange à 80° ; on abandonne ensuite au refroidissement. Il se forme alors une masse cristalline d'oxychlorure de calcium mêlé à de la chaux en excès ; on sépare le liquide par les moyens connus les

mieux appropriés, turbines, filtres-presse, presses, etc..... La masse cristalline d'oxychlorure retirée de cette dernière opération, contenant des quantités notables de chlorate de chaux, est traitée par l'eau chaude en quantité suffisante pour décomposer l'oxychlorure. La chaux se régénère ainsi, en suspension dans une dissolution contenant à la fois et le chlorure de calcium des oxychlorures et le chlorate de chaux qu'ils avaient retenu. On sépare la chaux par des décantations et lavages successifs, ou autrement, et les liquides ainsi obtenus sont de nouveau évaporés pour en extraire le chlorure de calcium et enrichir le chlorate de chaux qui s'y trouve. Quant à la chaux, on peut l'utiliser, par exemple, pour fabriquer le chlorate de chaux. Préférablement encore au traitement qui vient d'être indiqué de l'oxychlorure, on peut le mettre en suspension dans l'eau et le soumettre, comme le lait de chaux, à l'action du chlore pour en faire une nouvelle quantité de chlorate de chaux.

Ce dernier procédé de séparation du chlorure de calcium est surtout applicable aux liquides résultant de la cristallisation des solutions concentrées. Il y a, en effet, une limite au delà de laquelle on ne peut extraire le chlorure de calcium par cristallisation, sous peine d'obtenir en même temps des cristaux de chlorate de chaux. Généralement, on obtient dans la première opération, comme nous l'avons dit, un liquide contenant encore 1,2 équivalent de chlorure de calcium pour 1 équivalent de chlorate de chaux.

Le chlorate de chaux concentré est traité directement pour la fabrication du chlorate de soude et du chlorate de baryte. On l'emploie aussi dans la fabrication du chlorate de potasse. La faible proportion de chlorure de calcium qui permet de travailler avec un volume bien moindre de liquide, a également pour résultat une augmentation de rendement par suite du moins grand volume d'eaux mères.

II. *Précipitation de la chaux par le sulfate de soude.* — Le chlorate de chaux concentré est amené dans un grand bac en tôle, installé de telle sorte qu'on puisse maintenir constamment l'agitation du liquide. On introduit alors peu à peu dans le chlorate de chaux une dissolution de sulfate de soude contenant environ 400 kilogrammes de sulfate anhydre par mètre cube. Il se précipite du sulfate de chaux. Des prises d'échantillon indiquent la fin de la précipitation. En admettant que le chlorate de chaux employé ait été assez débarrassé de chlorure de calcium pour ne plus contenir qu'un équivalent de ce dernier sel par équivalent de chlorate, on voit qu'il faudra deux équivalents de sulfate de soude pour transformer les sels calciques en sels sodiques :

$$CaOClO^5 + CaCl + 2NaOSO^3 = \underbrace{NaOClO^5 + NaCl}_{\text{solubles}} + \underbrace{2CaSO^4}_{\text{précipité}}$$

On sépare le sulfate de chaux précipité par filtration ; lorsque la précipitation est faite dans des conditions convenables de température et de concentration, on obtient un précipité cristallin facile à laver, qui ne retient, après lavage, que des traces de la solution de chlorate.

Le sulfate de chaux n'étant pas un sel tout à fait insoluble, surtout dans les dissolutions des sels des bases alcalines, il reste un peu de chaux dans les liquides filtrés. On termine donc la précipitation à l'aide du carbonate de soude ; le carbo-

nate de chaux se dépose et on obtient ainsi une dissolution parfaitement exempte des sels alcalino-terreux, qui ne contient plus que des quantités de chlorate et de chlorure de sodium correspondantes aux mêmes sels calciques de la liqueur primitive.

III. *Fabrication du chlorate de soude pur.* — La séparation du chlorate de soude et du chlorure de sodium présente certaines difficultés; on ne parvient que difficilement à séparer ces deux sels par voie de cristallisation, et il faut avoir recours à l'addition d'alcool pour empêcher le chlorate de soude de cristalliser avec le chlorure de sodium.

Au contraire, la solubilité de ces deux sels diffère beaucoup à chaud, comme le montrent les chiffres suivants, dus à M. Schlœsing :

	Chlorate de soude.	Chlorure de sodium.
100 parties d'eau dissolvent à 12°.	89,3	—
100 parties d'eau à 12°, agitée avec des excès de chlorate et de chlorure.	50,75	24,40
100 parties d'eau bouillante sur un excès des deux sels, à 122°.	249,6	11,50
100 parties d'eau de cette dissolution bouillante refroidie à 12°.	68,6	11,50

On voit que 100 parties d'eau saturée de chlorate à 122 degrés, en présence de chlorure, déposent par le refroidissement 181 de chlorate et que le sel marin reste tout entier en dissolution. On conçoit donc qu'une solution saturée des deux sels en présence d'un excès de chlorate et de chlorure, laissera déposer les 249,6 — 68,6 = 181 parties de chlorate de soude à peu près exempt de chlorure de sodium et que, par conséquent, si l'on évapore une dissolution contenant un excès de chlorure de sodium, celui-ci se déposera jusqu'à ce que le liquide ne contienne plus que 11,5 parties de sel marin pour 100 parties d'eau.

On a utilisé ces propriétés différentes pour séparer le chlorure de sodium du chlorate de soude.

Le liquide résultant de la précipitation des sels calciques par les sels de soude, est amené dans des bassines d'évaporation en tôle, à double enveloppe, chauffées à la vapeur.

Pendant l'évaporation, il se dépose du chlorure de sodium qu'on pêche, au fur et à mesure, par les moyens ordinaires. On le laisse parfaitement égoutter et on le soumet finalement à un lavage méthodique pour le débarrasser du chlorate de soude qu'il contient. Ce chlorure de sodium retourne à la fabrication du sulfate de soude.

Lorsque le liquide a atteint 44° Baumé, on le fait écouler dans des cristallisoirs en plomb, où il laisse déposer environ 175 kilogrammes de chlorate de soude par mètre cube, tandis qu'il en reste près de 500 kilogrammes en dissolution dans les eaux mères. Celles-ci sont mélangées au liquide mis à évaporer dans une opération suivante et concentrées à nouveau.

Le chlorate de soude de la première cristallisation n'est pas pur. Il contient environ 1,50 pour 100 de chlorure de sodium; on le purifie par une nouvelle cristallisation. On obtient ainsi un produit tout à fait exempt de chlorure de sodium.

La dessiccation du chlorate de soude se fait comme celle du chlorate de potasse sures caisses en plomb ou en tôle, chauffées à la vapeur. Il est alors prêt à être mis dans le commerce.

III

CHLORATE DE BARYTE

La propriété des divers sels de baryte de fournir leur acide à l'état de pureté, lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique, a naturellement amené les savants qui cherchaient à isoler l'acide chlorique à préparer d'abord le sel barytique.

Le chlorate de baryte fut préparé par Gay-Lussac, en 1814, par l'action du chlore sur la baryte « délayée dans l'eau ». La séparation du chlorate de baryte d'une solution dans laquelle il se trouve en présence d'une grande quantité de chlorure de baryum étant difficile à réaliser par voie de cristallisation, Gay-Lussac, d'abord, et Vauquelin, ensuite, eurent recours au phosphate d'argent, qui précipite à la fois la baryte et le chlore du chlorure de baryum tandis que du chlorate de baryte reste en dissolution.

Plus tard, on prépara le chlorate de baryte à l'aide du chlorate de potasse, par des procédés analogues à ceux décrits à propos du chlorate de soude.

Le chlorate de chaux obtenu par l'action du chlore sur un lait de chaux, débarrassé ensuite d'une grande partie du chlorure de calcium, grâce aux procédés décrits à l'article Chlorate de soude, peut être transformé directement en chlorate de baryte.

Propriétés. — Le chlorate de baryte est un sel incolore qui cristallise en beaux cristaux appartenant au système clinorhombique.

Il cristallise avec un équivalent d'eau et renferme :

BaO.	76,6	ou en centièmes	47,56
ClO^5.	75,45	—	46,85
HO.	9	—	5,60

Il perd son eau de cristallisation à 120°.

La densité est 2,988.

Le chlorate de baryte est relativement très soluble à chaud; il présente une grande différence de solubilité à froid et à chaud. — 100 parties d'eau dissolvent à :

	$BaOClO^5$		$BaOClO^5$
0°.	22,8.	60°.	77,5
20°.	57,0.	80°.	98,0
40°.	52,10.	100°.	126,4 p.

La solution saturée bout à 111°. On remarque la production d'étincelles pendant la cristallisation.

Le chlorate de baryte dégage de l'oxygène à 250° et fond à 400°.

Il est très peu soluble dans l'alcool absolu. Les propriétés chimiques du chlorate de baryte sont analogues à celles du chlorate de potasse; il paraît être pourtant moins stable en présence des matières organiques, et se comporte ainsi comme tous les sels de l'acide chlorique dont la stabilité diminue à mesure qu'on s'éloigne des bases alcalines.

Préparation. — La plupart des procédés que nous avons décrits à propos du chlorate de soude s'appliquent à la préparation du chlorate de baryte.

Lorsqu'on traite le chlorate de potasse par l'acide hydrofluosilicique, on obtient du fluosilicate de potasse et de l'acide chlorique qu'on neutralise par le carbonate de baryte; en concentrant la solution, on obtient du chlorate de baryte.

Duflos utilise l'insolubilité du bitartrate de soude dans l'alcool absolu, pour traiter le chlorate de soude par l'acide tartrique; il obtient une solution alcoolique d'acide chlorique qui est neutralisée comme ci-dessus.

Böttger emploie également le chlorate de soude comme point de départ de la préparation du chlorate de baryte. D'après ses indications, on ajoute à une solution de chlorate de soude, chauffée à 45°,6 parties d'acide oxalique cristallisé dissous dans 18 parties d'eau. On refroidit à l'aide d'un mélange réfrigérant et on obtient un dépôt d'oxalate de soude; la solution aqueuse d'acide chlorique est neutralisée ensuite par le carbonate de baryte.

Sauf le premier, tous ces procédés ont l'inconvénient de fournir un produit contenant toujours des traces de sels sodiques; or, le chlorate de baryte est surtout employé en pyrotechnie pour la production des feux verts, et la présence de traces de soude lui enlève toutes ses propriétés, en communiquant à la flamme une couleur jaune.

Fabrication avec le chlorate de chaux concentré. — Si l'on ajoute à une liqueur ne contenant plus, par exemple, qu'un équivalent de chlorure de calcium pour un équivalent de chlorate de chaux, une solution concentrée contenant un équivalent de chlorure de baryum, le chlorate de baryte se déposera par refroidissement, tandis que le chlorure de calcium plus soluble restera en solution :

$$\underbrace{CaOClO^5 + CaCl}_{\text{Chlorate de chaux concentré.}} + BaCl = BaOClO^5 + 2CaCl$$

On prépare une dissolution saturée bouillante de la quantité convenable de chlorure de baryum et on y introduit peu à peu la quantité déterminée de chlorate de chaux concentré.

Par refroidissement, on obtient des cristaux de chlorate de baryte contenant environ 10 % de chlorure de baryum. Les eaux mères sont à peu près exemptes de baryte, mais contiennent encore du chlorate de chaux. On les utilise pour la fabrication du chlorate de potasse.

Le mélange de chlorate et de chlorure de baryum est soumis à une nouvelle cris-

tallisation. On obtient du chlorate de baryte tout à fait pur, tandis que les eaux mères, riches en chlorure de baryum, sont employées dans le traitement d'une nouvelle quantité de chlorate de chaux concentré.

Emploi. — Le chlorate de baryte est employé en pyrotechnie pour la production des feux verts. Il est quelquefois préféré dans l'impression des tissus, au chlorate de soude et surtout au chlorate de potasse, parce que tout en agissant comme oxydant, il facilite, par la nature même de sa base, la formation de certaines laques.

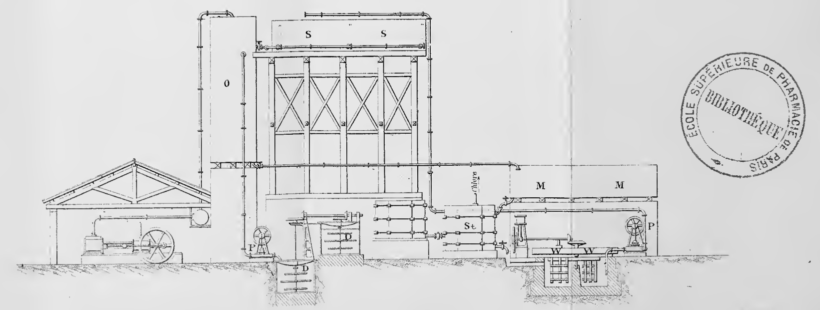
Enfin, le chlorate de baryte doit être préféré au chlorate de potasse pour la préparation de l'acide chlorique et de tous les autres chlorates, puisqu'il suffit de le traiter par les quantités rigoureusement équivalentes d'acide sulfurique ou de sulfate soluble pour obtenir à l'état de pureté parfaite, soit l'acide chlorique, soit le chlorate de la base du sulfate employé.

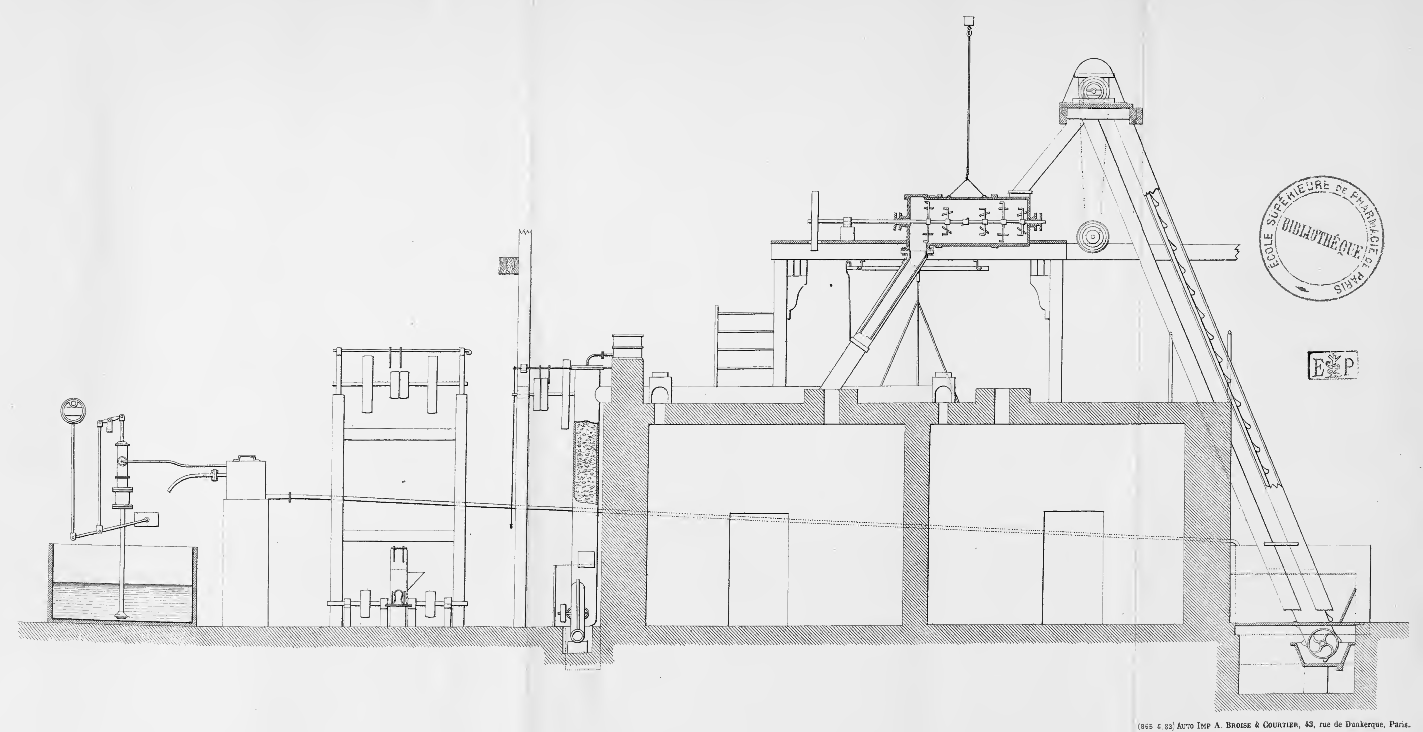
TABLE DES MATIÈRES

2611. — Imprimerie A. Lahure, rue de Fleurus, 9, à Paris.

PROCÉDÉ DEACON.

PROCÉDÉ WELDON.





(865 4.83) Auto Imp A. Broise & Courtier, 43, rue de Dunkerque, Paris.